

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Jacques LEFEVRE

Ingénieur I.N.S.A.

Première Thèse

ETUDE DU SEUIL D'ABSORPTION OPTIQUE,
à 297°K, 77°K et 4°K, DE L'ARSENIURE DE GALLIUM
DOPE AU TELLURE ET AU SELENIUM

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 24 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM.	S. TEICHNER	Président
	F. DAVOINE	Examineurs
	P. LECLERC	
	P. PINARD	

LYON

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552601_0009

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Jacques LEFEVRE

Ingénieur I.N.S.A.

Première Thèse

ETUDE DU SEUIL D'ABSORPTION OPTIQUE,
à 297°K, 77°K et 4°K, DE L'ARSENIURE DE GALLIUM
DOPE AU TELLURE ET AU SELENIUM

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 24 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM.	S. TEICHNER	<i>Président</i>
	F. DAVOINE	} <i>Examineurs</i>
	P. LECLERC	
	P. PINARD	

LYON

1967

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

M. MESNARD

M. BODIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
PRETTE, Chimie industrielle
COURTY, Chimie-Physique
KUHNER, Botanique
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie générale II
JANIN, Physique générale
FLANDRIN, Géologie appliquée
BERNARD, Physique industrielle
NIGON, Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri, Géologie générale
WAUTIER, Zoologie
CHOPIN, Chimie biologique
CUEILLERON, Chimie
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles, Chimie-Physique appliquée
SARAZIN, Physique nucléaire
BODIN, Microbiologie et Mycologie
PERES, Physiologie
MESNARD, Electronique
GRANDMONTAGNE, Physique

MM. BOUTILLIER, Minéralogie
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique
DREUX, Chimie organique
TEICHNER, Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY, Zoologie
MERLIN, Chimie analytique
DUFAY Maurice, Physique de l'atmosphère
PHILBERT, Physique nucléaire
COHEN-ADAD, Chimie
DAVID Louis, Géologie générale
CHANEL, Psychophysiologie
MAURY, Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ, Physique nucléaire
GAUTHIER Jean, Chimie
GAUME, Physique expérimentale
UZAN, Physique
LEGAY, Biologie animale
LAFORGUE, Physique
GERMAIN, Chimie
CHENEVOY, Géologie appliquée
BIGAY, Astronomie

Professeurs sans chaire

MM. FERON, Mathématiques
GENET, Zoologie
ASCH, Physique
MICHEL Pierre, Minéralogie
Mlle MAITROT, Physique
MM. GEVIN, Géologie générale
PONASSE, Mathématiques
d'INCAN, Physique C.S.U
LEFEBVRE, Mathématiques
PERNET, Mathématiques
CHERY, Physique
BERGEON, Physique C.S.U

Mlle GAUTHERON, Chimie biologique
MM. DESCOTES, Chimie organique
ERBEIA, Physique
Mme ERICSON, Physique générale
MM. LEMOIGNE, Botanique
MARTEL, Mécanique
MATHIEU, Mécanique des fluides
MICHEL Georges, Biochimie
PICARD Philippe, Mathématiques
LEBRETON, Biologie végétale
TOUSSET, Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM. DEMARCO, Géologie générale
DAVID Jean, Biologie animale
FEUVRAIS, Physique-Electricité
SCHMITT, Physique C.P.E.M.
LAURENT, Chimie organique
ROT, Mathématiques
BETHOUX, Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS, Mathématiques
M. GUSAKOW, Physique
Mlle THOMAS, Chimie minérale
MM. AUBIN, Analyse numérique
BUCHWALTER, Mathématiques
BOUZON, Mathématiques C.S.U.

M. COSNIER, Psychophysiologie
Mlle LAMOURE, Biologie végétale
MM. PORTHAULT, Chimie C.S.U.
VALLET, Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU, Analyse numérique
ENAY, Géologie
BERTHET, Biologie végétale C.P.E.M.
BRUN, Biologie animale
DELMAU, Physique
EL BAZ, Physique-Electricité
FONTANGES, Physiologie
HUET, Chimie C.P.E.M.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON, Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Ce travail a été effectué dans le Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Il m'est particulièrement agréable de remercier ici son Directeur, Monsieur le Professeur R. BERNARD.

Monsieur le Professeur S. TEICHNER a bien voulu s'intéresser à ce travail et accepter de présider la Commission d'Examen. Je l'en remercie très sincèrement.

Cette étude fut, initialement, dirigée par Monsieur le Professeur F. DAVOINE, alors Chef du Laboratoire de Physique de la Matière de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Devenu Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, il a continué à guider les développements de mon travail. Je le prie de recevoir le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués avec bienveillance.

C'est Monsieur P. PINARD, Maître de Conférences, qui a suivi avec attention la fin de mes travaux. Au cours de discussions fructueuses et empreintes de cordialité, il m'a fait profiter pleinement de son expérience. Je lui exprime mes plus vifs remerciements.

J'adresse à Monsieur P. LECLERC, Ingénieur à la Compagnie Générale de Télégraphie Sans Fil, l'expression de ma vive gratitude. Il a bien voulu, non seulement me procurer son aide matérielle et m'accorder son appui scientifique sous forme de suggestions et de remarques qui m'ont beaucoup aidé, mais également me faire l'honneur de participer au Jury.

Je remercie enfin tous mes camarades et le personnel du Laboratoire pour leur efficace et sympathique collaboration.

The purpose of this document is to provide information regarding the activities of the various groups and individuals who are active in the field of human rights. The information is being provided for the purpose of making the public aware of the activities of these groups and individuals and for the purpose of providing information regarding the activities of these groups and individuals.

The information is being provided for the purpose of making the public aware of the activities of these groups and individuals and for the purpose of providing information regarding the activities of these groups and individuals.

The information is being provided for the purpose of making the public aware of the activities of these groups and individuals and for the purpose of providing information regarding the activities of these groups and individuals.

The information is being provided for the purpose of making the public aware of the activities of these groups and individuals and for the purpose of providing information regarding the activities of these groups and individuals.

The information is being provided for the purpose of making the public aware of the activities of these groups and individuals and for the purpose of providing information regarding the activities of these groups and individuals.

The information is being provided for the purpose of making the public aware of the activities of these groups and individuals and for the purpose of providing information regarding the activities of these groups and individuals.

INTRODUCTION

=====

L'émission stimulée dans les semi-conducteurs, prévue théoriquement en 1958 par Aigrain (¹), a été à l'origine de nombreux travaux destinés à préciser les propriétés des substances susceptibles de produire l'effet Laser. Mais, par suite de la forme de leurs bandes d'énergie, on s'est surtout intéressé aux composés III-V tels que InSb, GaP, InAs, GaSb et GaAs.

Les Lasers à injection, réalisés à partir de ces corps, sont constitués par des diodes. L'inversion de population s'obtient en faisant passer un fort courant dans le sens direct à travers la jonction (10^4 A/cm²). L'émission stimulée se produit dans une épaisseur très faible au voisinage de la jonction et se trouve favorisée par les basses températures. Ses caractéristiques dépendent de ce dernier facteur (²)(³).

Le rendement des Lasers est lié au processus de recombinaison radiative. En particulier, Roosbroëck et Shockley (⁴) ont montré que la vitesse de ce mécanisme variait avec la forme du seuil d'absorption du semi-conducteur. En effet, le spectre émis dépend de la densité d'états dans les deux bandes, de l'occupation des niveaux et des probabilités de transitions radiatives (⁵).

Pour ces raisons, il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés optiques des cristaux de GaAs dopés avec des concentrations similaires à celles des diodes (10^{17} à 10^{18} At/cm³) (⁶).

Nous nous sommes attaché plus particulièrement à préciser la forme et les caractéristiques du seuil d'absorption d'échantillons dopés avec du Tellure, en fonction de la température (297 à 4°K) et de la concentration en donneurs.

Grâce à des mesures très précises, nous avons pu conclure, dans ce cas, à l'existence de queues de bandes de forme exponentielle.

Les mêmes expériences réalisées avec des cristaux d'Arséniure de Gallium dopés avec du Sélénium nous ont permis d'étudier l'influence de la nature du dopeur n et de confirmer nos résultats précédents.

PREMIERE PARTIE

=====

RAPPELS THEORIQUES

CHAPITRE I - RAPPEL SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DES CRISTAUX

- I. Propagation d'une onde plane
- II. Généralités sur l'absorption optique dans les semi-conducteurs
 - 1- Différents types d'interaction
 - 2- Processus d'absorption
- III. Schémas des bandes d'énergie
 - 1- Courbes donnant l'énergie en fonction du vecteur d'onde
 - 2- Application aux transitions optiques
- IV. Forme des courbes d'absorption
 - 1- Spectre complet
 - 2- Seuil d'absorption
 - a) Cristal pur
 - 1°) Transitions directes
 - 2°) Transitions indirectes
 - b) Influence des impuretés
 - c) Déplacement du seuil avec la température
 - 3- Influence de la réflexion

CHAPITRE II - PROPRIETES PHYSIQUES DE GaAs

CONCLUSION

=====

CHAPITRE I - RAPPEL SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DES CRISTAUX

I. PROPAGATION D'UNE ONDE PLANE

Le comportement optique d'un matériau isotrope est caractérisé par deux constantes : l'indice de réfraction n et l'indice d'absorption k . Si $E(t,x)$ représente le champ électrique associé à une onde plane, on a :

$$E(t,x) = E_0 \exp \left[-i\omega \left(t - \frac{x (n + ik)}{c} \right) \right]$$

La quantité $N = n + ik$ s'appelle indice de réfraction complexe.

A la surface de séparation du vide et d'un milieu de constantes n et k , l'onde incidente (champ électrique E_i) donne naissance à une onde réfléchie (champ électrique E_r) et à une onde transmise (champ électrique E_t) dont l'amplitude, dans le matériau, varie comme $\exp(-\frac{\omega k x}{c})$. L'intensité lumineuse étant proportionnelle à E_t^2 , la décroissance de l'énergie suit une loi de la forme :

$$\exp \left(-\frac{2\omega k x}{c} \right) = \exp (-Kx) \quad \text{avec } K = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1)$$

K désignant le coefficient d'absorption.

A la limite des deux milieux, à l'incidence normale, on a :

$$\frac{E_r}{E_i} = N \frac{N - 1}{N + 1}$$

si bien que la constante de réflexion peut s'écrire :

$$R = \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2)$$

II. GENERALITES SUR L'ABSORPTION OPTIQUE DANS LES SEMI- =====

CONDUCTEURS =====

1- Différents types d'interaction

Lorsqu'on irradie un semi-conducteur ou un métal au moyen de photons, diverses interactions électrons-photons prennent naissance. Dans un semi-conducteur, on peut considérer essentiellement l'interaction avec :

- 1°) des électrons fortement liés au réseau (c'est-à-dire les électrons des couches profondes)
- 2°) les électrons de valence
- 3°) les porteurs libres (électrons ou trous)
- 4°) les électrons liés à des impuretés ou des défauts du cristal.

Le premier type correspond à des énergies élevées, tandis que les 3 autres mettent en jeu des valeurs plus faibles et concernant des longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain ($0,2 \mu$ à 100μ).

Nous nous sommes surtout attaché à étudier les interactions notées 2 et 3, c'est-à-dire l'influence des électrons de valence et des porteurs libres.

2- Processus d'absorption

Au zéro absolu, la bande de valence d'un semi-conducteur est entièrement pleine et la bande de conduction totalement vide. Sous l'effet de photons, un électron de la bande de valence ne peut être porté dans un état excité de cette même bande, tous les états énergétiques étant occupés.

Un photon ne sera donc absorbé que s'il possède une énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite : l'absorption se produit alors avec passage d'un électron dans la bande de conduction et création d'un trou dans la bande de valence.

Dans le cas de semi-conducteurs présentant des niveaux d'impuretés situés dans la bande interdite, l'absorption optique se produit de la même manière que précédemment, mais les énergies des photons nécessaires sont inférieures.

Quant aux électrons libres, ils peuvent absorber des photons de faible énergie.

Dans de telles transitions, l'énergie E ainsi que la quantité de mouvement $\vec{k}$ sont conservées, ce qui se traduit par :

$$E_f - E_i = h\nu \quad (3)$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{q} \quad (4)$$

si on désigne par i l'état initial de l'électron,

f l'état final

$\vec{q}$ la quantité de mouvement du photon.

Ces deux relations devant être vérifiées simultanément, on représente mieux le processus de transition en utilisant les schémas des bandes d'énergie dans l'espace des k .

III. SCHEMAS DES BANDES D'ENERGIE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

1. Courbes donnant l'énergie en fonction du vecteur d'onde

Si $\exp(i\vec{k}r)$ représente la fonction d'onde associée à l'électron libre, la théorie montre que que l'énergie de ces particules se trouve liée au vecteur d'onde $\vec{k}$ par la relation suivante :

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (5)$$

D'après cette dernière, la courbe $E(\vec{k})$ est continue.

Toutefois, en tenant compte de la périodicité du réseau, la fonction associée à un électron s'exprime par :

$$\psi(r, |\vec{k}|) = u(r, |\vec{k}|) \exp(i |\vec{k}| r)$$

r étant une coordonnée de position.

Comme l'amplitude du facteur $u(r, |\vec{k}|)$ demeure en général assez faible, la courbe $E(\vec{k})$ se trouve peu modifiée et reste voisine d'une parabole.

Néanmoins, pour les valeurs de $\vec{k}$ correspondant aux réflexions de Bragg, $u(r, |\vec{k}|)$ peut posséder une amplitude élevée : il y a alors dégénérescence puisqu'apparaît une onde réfléchie. Il s'ensuit la formation de discontinuités dans la courbe qui entraînent la création de bandes interdites.

De plus, si $\vec{h}$ est un vecteur du réseau réciproque égal à $\pm 1, \pm 2 \dots$, on montre qu'à la place du vecteur $\vec{k}$, on peut employer $\vec{k} + 2\pi\vec{h}$, et que les valeurs propres et les fonctions propres restent inchangées.

Il en résulte alors que :

1°) la courbe $E(\vec{k})$ a l'allure schématisée par la figure I.

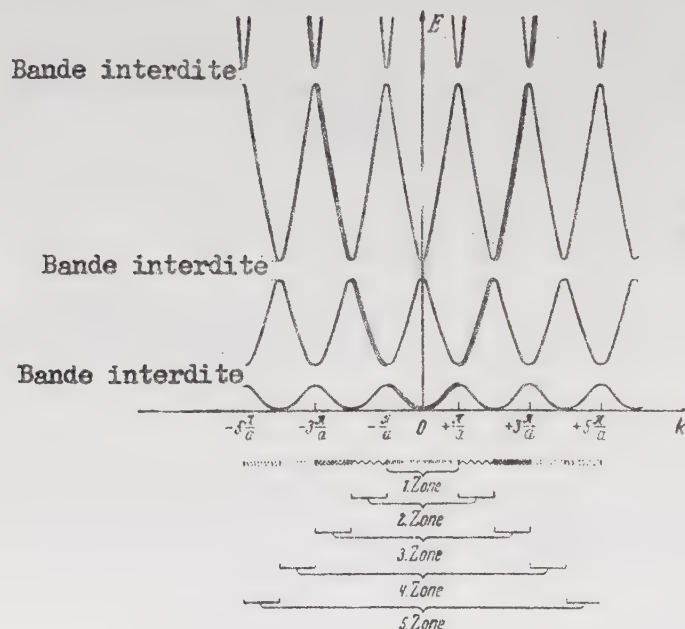


Figure I - d'après E.Spenke (7)

2°) On peut, afin d'analyser les phénomènes physiques, se contenter des variations de $\vec{k}$ entre $-\frac{\pi}{a}$ et $+\frac{\pi}{a}$, c'est-à-dire ne considérer que la première zone de Brillouin.

Avec un cristal réel, dans lequel le facteur $u(r, |\vec{k}|)$ dépend de la direction de $\vec{k}$, il est clair que les bandes d'énergie auront une forme différente suivant le sens de propagation de l'onde incidente.

Les courbes obtenues dans le cas de substances semi-conductrices peuvent présenter les deux formes suivantes :

1°) celles schématisées par la figure II lorsque le maximum de la bande de valence se situe à une abscisse différente du minimum de la bande de conduction,

2°) ou bien celles indiquées par la figure III où l'écart énergétique le plus faible entre les deux bandes se produit pour $\vec{k} = 0$

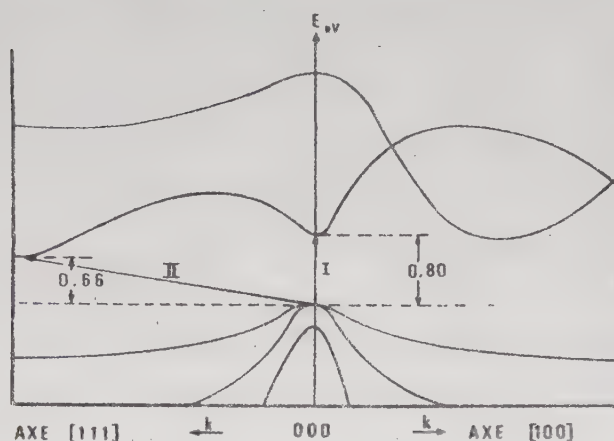


Figure II - Schéma des bandes du Germanium d'après Herman (8)

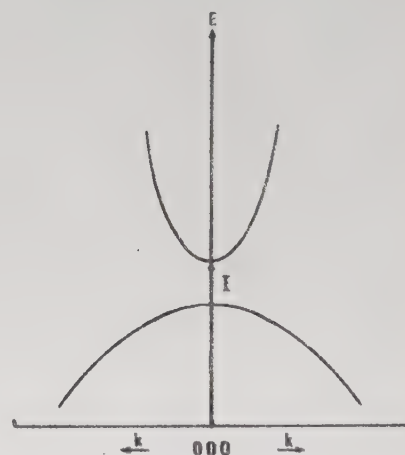


Figure III - Schéma simplifié des bandes de InSb d'après F.A.Cunneil, E.W.Saker (9)

2- Application aux transitions optiques

L'équation (4) exprime la conservation de la quantité de mouvement au cours d'une transition.

Pour un photon, $\vec{q}$ est extrêmement faible et, lors d'une interaction, il n'y a pas de modification notable de la quantité de mouvement de l'électron ; on obtient donc :

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| \quad (6)$$

Dans cette hypothèse, les transitions ayant lieu parallèlement à l'axe des ordonnées sur la courbe $E(\vec{k})$ (processus I des figures II et III) sont dites "directes".

.../...

Par contre, sont en principe impossibles les transitions du type II de la figure II. Elles se produisent néanmoins et on les appelle "indirectes". D'après Bardeen, Blat et Hall (¹⁰), la conservation de la quantité de mouvement dans de tels mécanismes est assurée par des interactions avec différents types de défaut : vibrations du réseau, dislocations, qui cèdent aux électrons la quantité de mouvement nécessaire, ces derniers n'apportant qu'une énergie négligeable aux défauts.

Par suite des processus différents, l'absorption qui résulte des transitions directes, mettant en jeu la seule interaction électron-photon, est évidemment plus intense que celle due aux transitions indirectes puisque, dans ces dernières, interviennent successivement plusieurs types d'interaction (électrons-photons, électrons-phonons ...).

IV. FORME DES COURBES D'ABSORPTION

=====

1- Spectre complet

Les variations du coefficient d'absorption d'un cristal irradié avec des photons d'énergies différentes sont représentées sur la figure IV.

Cette courbe comprend trois parties qui traduisent :

- 1°) une absorption, due aux impuretés, plus ou moins intense suivant le pourcentage des donneurs ou des accepteurs,
- 2°) des interactions photons-phonons correspondant aux fréquences du réseau,
- 3°) des transitions bande de valence-bande de conduction caractérisées par un seuil extrêmement brutal où l'absorption prend des valeurs très élevées. Les transitions de ce type

fournissent des renseignements intéressants sur les formes des bandes (en particulier sur le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction) qui permettent de préciser de nombreuses propriétés : électriques, optiques etc...

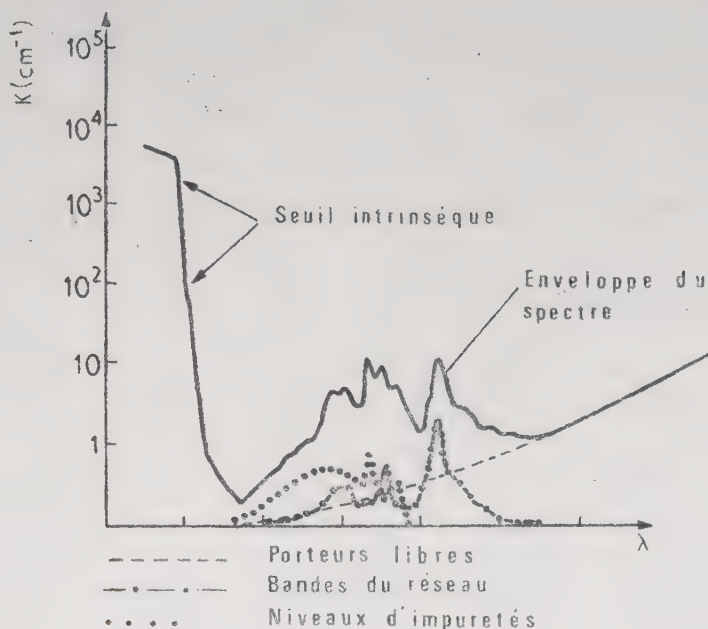


Figure IV - d'après D.H.Parkinson (12)

2- Forme du seuil d'absorption dans les semi-conducteurs

a) Cristal pur

1°) Transitions directes.

L'intensité de l'absorption d'une radiation $h\nu$ par un cristal pur est liée :

- d'une part, au nombre d'états occupés dans la bande de valence, inoccupés dans la bande de conduction, séparés par une énergie égale à $h\nu$
- d'autre part, à la probabilité de transition entre ces états.

Remarque : Si la probabilité de transition en $\vec{k} = 0$ est nulle, on dit que les transitions sont "interdites" ; dans l'hypothèse inverse, on les appelle "permises".

Nous donnons, dans l'annexe, le calcul permettant d'établir la forme théorique du seuil d'absorption $K(h\nu)$ pour des distributions d'états paraboliques dans l'espace des $\vec{k}$.

Si E_g représente la largeur de la bande interdite, on obtient :

- pour des transitions permises en $\vec{k} = 0$

$$K = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

- pour des transitions interdites :

$$K = B(h\nu - E_g)^{\frac{3}{2}} \quad (8)$$

2°) Transitions indirectes.

Bardeen, Blatt et Hall (¹⁰) ont montré que dans les mêmes conditions :

- pour les transitions permises en $\vec{k} = 0$

$$K = C(h\nu - E_g)^2 \quad (9)$$

- pour des transitions interdites :

$$K = D(h\nu - E_g)^3 \quad (10)$$

Ces résultats prouvent que les courbes du seuil d'absorption obéissent à la loi $K = K'(h\nu - E_g)^\alpha$, α ayant des valeurs différentes suivant la nature des transitions. Ainsi, lorsqu'un seuil d'absorption résulte, comme pour le Germanium, de transitions indirectes puis directes, la courbe possède deux parties distinctes.

b) Influence des impuretés

On a constaté expérimentalement ⁽¹³⁾ que les seuils présentaient une forme exponentielle. La figure V met en évidence la différence entre les courbes expérimentales obtenues et la courbe théorique correspondant à la relation (7).

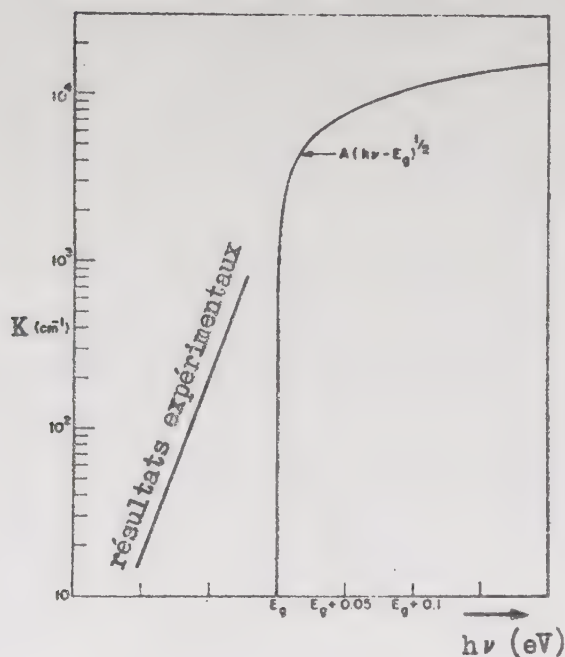


Figure V - d'après Pankove ⁽¹⁵⁾

Interprétation : D'après Moss ⁽¹⁴⁾, Pankove ⁽¹⁵⁾, et comme le montrent les calculs (annexe), les formes des courbes du seuil d'absorption, dans le cas des transitions directes, ont été obtenues en supposant le cristal pur et la distribution des états parabolique. On a pu noter l'importance de ce dernier facteur.

En fait, l'introduction de grandes concentrations d'impuretés dans un cristal provoque une perturbation de sa structure et modifie la distribution parabolique des états ⁽¹⁶⁾. Ceux-ci sont prolongés par une "queue" dans la bande interdite résultant essentiellement de deux causes :

- 1°) les états correspondants forment une suite continue avec la bande intrinsèque la plus proche ⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾. En général, une seule bande (soit celle de valence, soit celle de conduction) se trouve modifiée. Aux basses températures, ces états occupés ne participent pas au processus d'absorption.
- 2°) La présence d'impuretés peut créer, de plus, des contraintes localisées dans le réseau entraînant des variations locales de la largeur de la bande interdite ⁽¹⁸⁾. La perturbation totale modifie les deux bandes, la densité des états étant alors la somme de plusieurs paraboles ayant leurs sommets à différentes énergies.

Pankove ⁽¹⁵⁾ suppose que la distribution des états dans la "queue" est exponentielle (le système non perturbé correspondant à des bandes paraboliques). Dans ces conditions, il montre (en supposant le coefficient d'absorption proportionnel au produit des densités de l'état initial et de l'état final de la transition intégrée à toutes les possibilités de transition pour un photon $h\nu$), que la courbe donnant le coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ tracée en coordonnées semi-logarithmiques est une droite dont la pente ne varie pas avec la température mais dépend, par contre, de la concentration en impuretés.

c) Déplacement du seuil d'absorption avec la température

Deux facteurs principaux interviennent :

- d'une part, la variation des dimensions de la maille du réseau avec la température qui entraîne des modifications des formes des bandes,
- d'autre part, l'élargissement des bandes d'énergie par les vibrations du réseau.

Pour les semi-conducteurs, $\frac{dE_g}{dT}$ augmente lorsque la température diminue ($4 \cdot 10^{-4}$ eV/°K) ⁽¹⁹⁾, c'est-à-dire que le seuil se déplace vers les courtes longueurs d'ondes.

3- Influence de la réflexion

La réflexion se produit à la surface de deux milieux d'indices différents. Si l'un d'eux est le vide, l'autre ayant pour constantes optiques n et k , on a vu que le coefficient de réflexion, déduit des équations de Maxwell, est :

$$R_{12} = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

Pour les semi-conducteurs, R_{12} possède une valeur élevée puisque $3 < n < 4$. Il faut noter que les mesures de transmission, avec des échantillons à fort coefficient d'absorption, sont imprécises, voire impossibles. Néanmoins, on peut déduire les propriétés optiques de tels cristaux à partir de mesures de réflexion ⁽²⁰⁾⁽²¹⁾. C'est la méthode généralement utilisée quand on veut étudier les structures profondes de la bande de valence, c'est-à-dire les transitions correspondant à des énergies supérieures à celle du seuil d'absorption.

Il est donc intéressant de connaître R_{12} pour préciser les phénomènes de transmission.

En particulier, si on réalise de telles mesures avec des échantillons constitués par des lames minces à faces parallèles dont l'absorption n'est pas trop élevée, des réflexions multiples vont apparaître. Celles-ci auront pour conséquence de modifier l'intensité des faisceaux transmis et réfléchis.

A partir du calcul effectué par Moss ⁽¹⁹⁾, on montre que la transmission s'exprime par :

$$T = \frac{(1 - R_{12})^2 \exp(-Kx)}{1 - R_{12}^2 \exp(-2 Kx)} \quad (11)$$

et la réflexion par :

$$R = R_{12} \left[1 + T \exp(-Kx) \right] \quad (12)$$

en supposant :

- 1°) que l'épaisseur de l'échantillon est grande devant la longueur d'onde
- 2°) qu'en général, les faces ne sont jamais parfaitement parallèles ce qui élimine les phénomènes d'interférence.

Remarque : Dans les mesures de transmission, on ne détermine pas en général le facteur R_{12} : ou bien on le suppose constant au voisinage du seuil d'absorption (¹⁵), ou bien on déduit cette quantité des études réalisées par de nombreux auteurs donnant les constantes diélectriques ou l'indice de GaAs.

En fait, comme R_{12} peut varier d'un échantillon à l'autre, il nous a paru nécessaire, pour avoir des résultats précis, d'en obtenir expérimentalement la valeur dans chaque cas.

CHAPITRE II - PROPRIETES PHYSIQUES DE GaAs

L'Arséniure de Gallium possède une structure du type Blende, composée de deux réseaux cubiques à faces centrées s'interpénétrant, l'un étant formé d'atomes de Gallium et l'autre d'Arséni.

La structure des bandes de GaAs se déduit théoriquement de celles des cristaux du type diamant. Callaway (²²) a montré que l'on pouvait les calculer à partir des structures voisines connues du Germanium et du Silicium.

Ces résultats ont été confirmés expérimentalement par des mesures optiques, de photoconductivité, d'effet Hall etc... et la structure admise est celle schématisée par la figure VI.

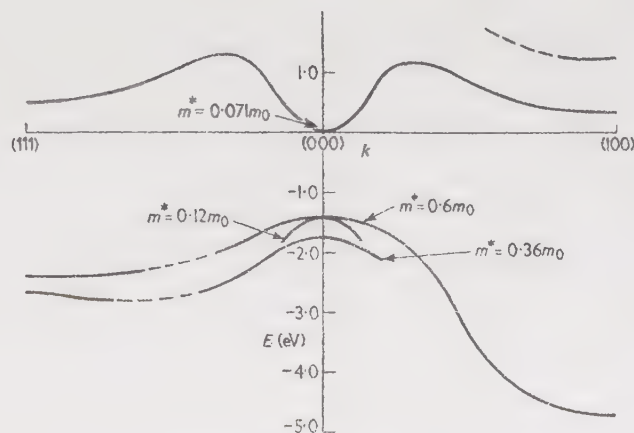


Figure VI - d'après C.Hilsum (²³)

On peut noter que le maximum et le minimum de la bande de valence se situent tous les deux en $|\vec{k}| = 0$ ⁽²⁴⁾ ; la largeur de bande en ce point est de 1,52 eV à 0°K et environ 1,4 eV à 300°K. D'autre part, d'après Hilsum ⁽²³⁾, les deux bandes ont une forme parabolique au voisinage du maximum et du minimum. Dans le plan (111), la largeur la plus faible de la bande interdite est de 2,99 eV.

Par ailleurs, l'indice de réfraction donné par les tables ⁽²⁵⁾ est $n = 3,4$.

CONCLUSION

L'étude du seuil d'absorption constitue une méthode précise pour connaître l'allure des bandes d'énergie au voisinage de leurs extremums. Dans le cas de GaAs, la théorie prévoit des bandes de forme parabolique pour des cristaux parfaitement purs ; par contre, elle montre que le dopage modifie cette distribution.

Nous avons étudié la forme de ce seuil en fonction de différents paramètres tels que le dopage et la température, et pour cela, nous avons dû effectuer les mesures à l'aide d'un spectromètre de grande résolution afin de déterminer avec précision l'influence de ces variables.

DEUXIEME PARTIE

REALISATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

CHAPITRE I - CONSTRUCTION D'UN CRYOSTAT METALLIQUE POUR
MESURES OPTIQUES A 4°K

- I. Principes généraux
 - 1- Propriétés des métaux aux basses températures
 - 2- Choix des métaux
- II. Eléments principaux d'un cryostat
- III. Principe du calcul de la consommation
- IV. Réalisation pratique
 - 1- Description générale
 - 2- Porte-échantillon
 - 3- Performances
 - 4- Groupe de pompage
 - 5- Récupération d'Hélium

CHAPITRE II - DISPOSITIF OPTIQUE

- I. Le monochromateur
- II. Le réflectomètre
 - 1- Description
 - 2- Les détecteurs

CHAPITRE III - LES ECHANTILLONS

DEUXIEME PARTIE

REALISATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Pour réaliser, à des températures comprises entre 297 et 4°K, des mesures précises de transmission et de réflexion au voisinage du seuil d'absorption, on doit se servir d'un dispositif expérimental comprenant les éléments essentiels suivants :

- 1°) un cryostat utilisant comme fluides cryogéniques l'Azote et l'Hélium liquide,
- 2°) un appareillage optique capable de séparer des énergies très voisines dans un domaine allant de 1,25 à 1,55 eV et composé :
 - d'un monochromateur de grande résolution,
 - d'un ensemble de miroirs et de détecteurs de rayonnement, appelé réflectomètre, assurant éventuellement la mesure simultanée des coefficients T et R de l'échantillon d'Arséniure de Gallium.

CHAPITRE I - CONSTRUCTION D'UN CRYOSTAT METALLIQUE POUR

MESURES OPTIQUES A 4°K

I. PRINCIPES GENERAUX

La deuxième loi de la thermodynamique $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ appliquée à un système quelconque montre qu'une quantité donnée de chaleur provoque, aux basses températures, un changement d'état physique beaucoup plus important qu'à l'ambiante.

Au voisinage de 4°K, les chaleurs spécifiques sont réduites à de très faibles valeurs, et des puissances de quelques dizaines de milliwatts ont des effets non négligeables : c'est ainsi que pour obtenir, en 1 heure, 1 litre de gaz par évaporation d'Hélium liquide, il faut fournir 0,958 mW, alors que pour l'Azote liquide à 77°K, 63,3 mW sont nécessaires.

On doit donc assurer un isolement thermique aussi soigné que possible des éléments soumis aux très basses températures, et pour y parvenir, on peut diminuer :

-la conduction :

- 1°) celle due aux gaz, en travaillant sous vide,
- 2°) celle due aux constituants du cryostat, en utilisant des matériaux de basses conductibilités thermiques

-le rayonnement :

- 1°) par l'emploi d'un écran thermique se trouvant à la température de l'Azote liquide,
- 2°) en entourant les éléments portés à 4°K de surfaces à coefficient de réflexion élevé.

D'autre part, les refroidissements rapides et les variations importantes de température font que seuls certains matériaux peuvent être utilisés si l'on veut éviter

les ruptures soit des métaux eux-mêmes, soit des soudures. Ceci nous conduit à examiner les propriétés mécaniques des différents constituants possibles d'un cryostat.

1- Propriétés des métaux aux basses températures

En général, pour tous les métaux, la charge à la rupture, la limite élastique et la dureté augmentent lorsque la température s'abaisse. Beaucoup de matériaux deviennent cassants. Cette fragilité se mesure par la diminution de la résilience et de l'allongement à la rupture.

La limite élastique des métaux présentant une structure cubique centrée croît rapidement quand la température s'abaisse au-dessous d'une certaine valeur, et se rapproche de la charge à la rupture (figure VII). L'allongement à la rupture devient très faible (figure VIII). Ces matériaux sont fragiles même à des températures supérieures à celle de l'Azote liquide et les contraintes thermiques suffisent, dans certains cas, à provoquer des fissures.

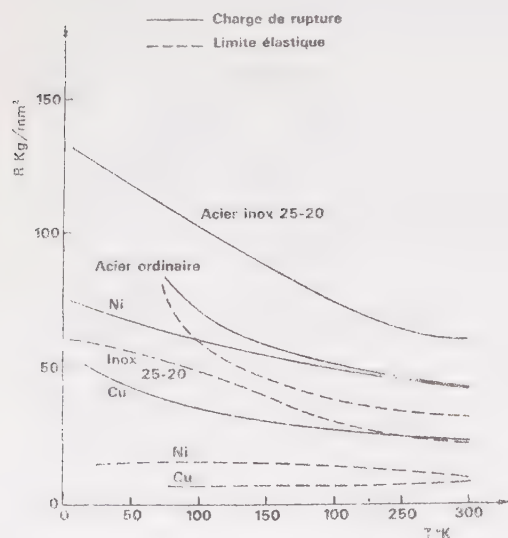


Figure VII
d'après Lacaze (26)

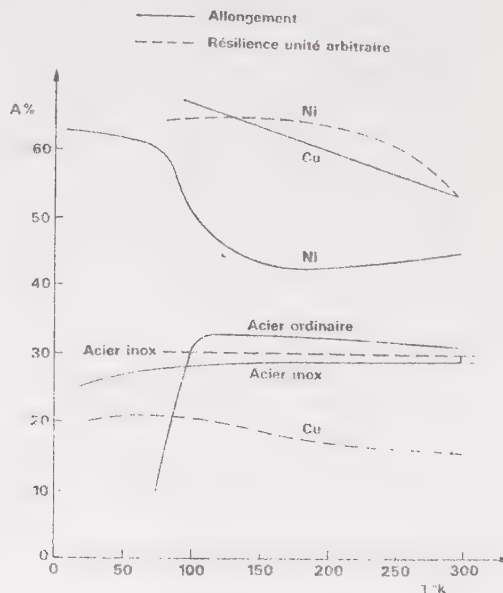


Figure VIII
d'après Lacaze (26)

Pour les métaux ayant la structure cubique à faces centrées, l'écart entre la limite élastique et la charge à la rupture est plus grand (figure VII). Ils peuvent donc subir des contraintes brutales sans que des fissures apparaissent. De plus, leur ductilité reste grande. C'est le cas du cuivre, nickel, plomb et aciers inoxydables austénitiques.

Dans les assemblages, des métaux différents doivent parfois être soudés entre eux. Il faut donc que leurs allongements relatifs soient voisins si l'on veut éviter une trop grande fragilité.

La figure IX, qui donne l'allongement en fonction de la température de certains métaux, montre que diverses soudures sont à éviter.

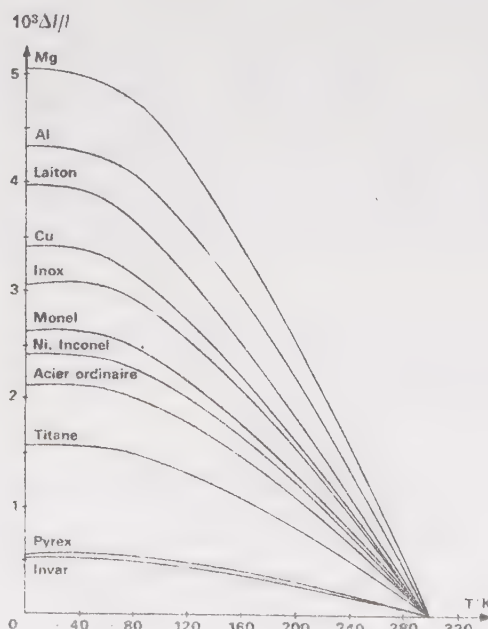


Figure IX
d'après Lacaze (26)

2- Choix des métaux

Ces considérations nous ont amené à utiliser deux substances seulement : le cuivre et les aciers inoxydables bas carbone.

a) Le cuivre

Sa structure cubique à faces centrées lui permet de conserver de bonnes propriétés mécaniques, (en particulier sa ductilité) aux basses températures. Il supporte bien les contraintes thermiques et a l'avantage de se souder facilement. Pour ces raisons, on l'emploie soit si l'on a besoin de métaux ayant une grande conductibilité thermique, soit dans les zones où cette propriété ne nuit pas.

b) Les aciers inoxydables

Ils présentent un ensemble de caractéristiques qui leur donnent une place privilégiée. En effet, outre leurs propriétés mécaniques aux basses températures (surtout pour les aciers à bas carbone), ils ont le grand avantage de posséder une conductibilité thermique extrêmement faible : d'après Lacaze (²⁶), une tige de 1 mm^2 de section et de 10 cm de long, dont une extrémité est à 4°K et l'autre à 300°K , transmet au côté froid 4 watts pour du cuivre pur, 1,6 watt pour du cuivre ordinaire et 30 mW pour l'acier inoxydable.

De plus, ces substances peuvent facilement être usinées ou soudées.

Enfin, un polissage électrolytique permet d'obtenir des pouvoirs émissifs de 0,05 à 0,08, ce qui est très convenable en regard de la dorure (0,025) et de l'argenture (0,01). Ce pouvoir émissif un peu plus élevé se trouve d'ailleurs compensé par une grande longévité de l'état de surface.

C'est pourquoi le cryostat a été réalisé entièrement en acier inoxydable, seul l'écran thermique étant en cuivre.

II. ELEMENTS PRINCIPAUX D'UN CRYOSTAT

=====

La figure X représente le schéma de principe d'un cryostat. En partant du centre vers l'extérieur, on note les éléments suivants :

- 1°) le vase d'Hélium dont la masse doit être aussi petite que possible afin d'éviter les pertes en Hélium liquide lors du refroidissement,
- 2°) un tube de grande longueur, à parois extrêmement minces et de très basse conductibilité thermique (acier inoxydable) pour accroître l'isolement thermique du vase d'Hélium,
- 3°) un dewar contenant de l'Azote liquide entoure le récipient d'Hélium dont il est isolé par le vide. Son rôle consiste à réduire l'apport de puissance due au rayonnement thermique.

De plus, pour diminuer le gradient thermique, il faut que le tube mince possède d'une part une longueur aussi grande que possible entre les zones à 77°K et le réservoir d'Hélium proprement dit, et d'autre part un bon contact thermique avec l'Azote liquide.

.../...

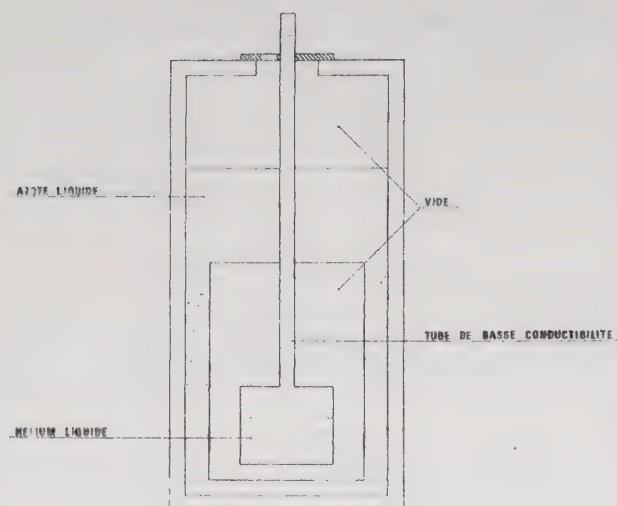


Figure X

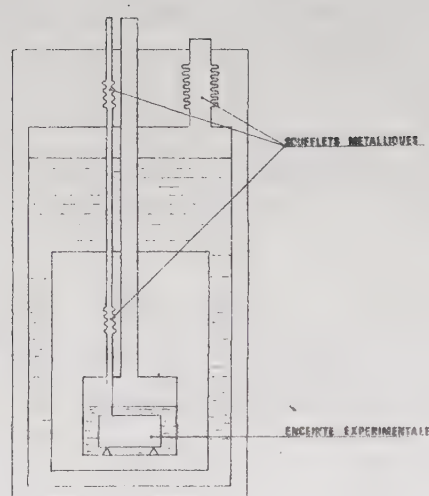


Figure XI

Remarque : Comme le montre la figure X, le dewar d'azote et le vase d'hélium sont suspendus. En particulier, ce dernier est fixé à l'extrémité d'un tube mince présentant une grande souplesse. Aussi, pour assurer un bon centrage de l'ensemble et éviter des déplacements lors du refroidissement, on doit, dans la mesure du possible, réaliser un appareil possédant un axe de symétrie.

Envisageons, en effet, un cryostat ayant un tube mince supplémentaire destiné, par exemple, au passage de fils ou d'un gaz d'échange (figure XI). Il est clair que, pendant le refroidissement, la dissymétrie des contraintes va provoquer un déplacement du vase d'hélium : le seul moyen d'éliminer cet inconvénient consiste à utiliser des soufflets métalliques, ce qui complique considérablement la réalisation pratique.

III. PRINCIPE DU CALCUL DE LA CONSOMMATION D'UN CRYOSTAT

L'apport de chaleur au fluide cryogénique se produit par conduction et par rayonnement. Dans ce qui suit, on ne tiendra compte que de la quantité de chaleur transmise entre la garde d'azote et le récipient central du cryostat.

Il est commode d'exprimer la consommation en litres de gaz par heure et d'utiliser, dans les calculs, la puissance transmise entre une zone chaude et une zone froide, plutôt que la quantité de chaleur.

1- Transmission de la chaleur par conduction dans un métal.

La puissance transmise par conduction à travers un barreau métallique de section constante est donnée par la formule de Fourier :

$$Q_1 = \lambda_m \cdot T \cdot \frac{S}{\ell} \quad (13)$$

en désignant par :

Q_1 (watt) : la puissance transmise

ΔT (°K) : l'écart de température existant entre les deux extrémités du tube

S (cm²) : la section droite du tube

λ_m ($\frac{\text{watt.cm}}{\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{K}}$) : la conductibilité thermique moyenne du métal entre les températures relevées aux extrémités du tube. En effet, puisque λ varie avec la température, on doit utiliser une valeur moyenne λ_m de λ qu'il est possible de déduire de la courbe

$\lambda = f(T)$ quand on connaît les températures aux extrémités du tube. Mais ce calcul est fastidieux.

Toutefois, on peut s'en affranchir dans le cas particulier d'un cryostat en remarquant que, l'écart de température ΔT entre les deux extrémités du tube étant imposé, λ_m est le même pour 2 pièces se trouvant dans les mêmes conditions.

Si on trace la courbe $T = f(x)$ qui traduit la répartition de température le long d'un barreau en acier inoxydable de 1 mm^2 de section et transmettant une puissance de 1 milliwatt ⁽²⁷⁾, on obtient d'après (13) :

$$0,001 = \lambda_m \cdot \Delta T \cdot \frac{0,01}{\ell'}$$

ℓ' désignant la distance sur le barreau étalon entre les deux points correspondant à l'écart de température ΔT considéré.

Comme pour le tube utilisé, on peut écrire :

$$Q_1 = \lambda_m \Delta T \frac{S}{\ell}$$

on a :

$$Q_1 = 10 S \cdot \frac{\ell'}{\ell} \quad (14)$$

Cette formule montre que l'on devra chercher à obtenir S minimum et ℓ maximum, c'est-à-dire utiliser des tubes minces de grande longueur.

2. Transmission par rayonnement

Elle est donnée ⁽²⁸⁾ pour deux surfaces S_1 et S_2 s'entourant totalement (S_2 extérieure à S_1) par :

$$Q_2 = \frac{\sigma (T_2^4 - T_1^4) S_1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{S_1}{S_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)} \quad (15)$$

.../...

- σ : constante égale à $5,66.10^{-12}$ W/cm² .°K⁴
 S_1 : surface intérieure en cm²
 S_2 : surface extérieure en cm²
 T_1 : température de la surface S_1 en °K
 T_2 : température de la surface S_2 en °K
 ϵ_1 : facteur d'émission de S_1
 ϵ_2 : facteur d'émission de S_2
 Q_2 : puissance en watt.

On constate que, S_1, S_2 étant imposés par construction et T_1, T_2 fixes, il faut diminuer ϵ_1 et ϵ_2 afin de réduire Q_2 .

3- Pertes par les fenêtres

Comme nous le précisons par la suite, une fente doit être réalisée dans l'écran porté à la température de l'azote liquide afin de permettre le passage du faisceau lumineux. Cette fente constitue donc, pour le porte-objet, une source de rayonnement électromagnétique à la température $T_1 = 300^\circ\text{K}$.

La puissance émise par un élément de surface dS , à T degrés, dans un angle solide $d\omega$ s'exprime par :

$$dQ = \epsilon \cdot dS \cdot \cos \alpha \cdot d\omega \cdot \frac{\sigma T^4}{\pi}$$

ϵ : pouvoir émissif de la surface

α : angle entre la normale à la surface et la direction du rayonnement électromagnétique.

La surface de la fente étant très petite devant celle du porte-échantillon, on peut considérer $\cos \alpha = 1$ et $d\omega$ constant. Ce dernier facteur dépend des dimensions du porte-objet et de la distance écran-surface à 4°K. Désignons par Ω cette valeur constante.

La puissance transmise au porte-objet (ce dernier émettant une énergie négligeable) s'écrit dans ces conditions :

$$Q_3 = \epsilon \cdot \epsilon_1 \cdot S \cdot \Omega \cdot \frac{\sigma T^4}{\pi} \quad (16)$$

avec :

S : surface du diaphragme thermique

ϵ_1 : pouvoir émissif du porte-objet.

Si on considère que les radiations proviennent d'un corps gris, ϵ peut être pris égal à 0,8.

Remarque : Ces calculs de consommation sont approchés, mais permettent d'évaluer les pertes de façon suffisamment précise pour prévoir le volume du réservoir d'hélium.

IV - REALISATION

Les considérations précédentes nous ont amené à réaliser un cryostat en acier inoxydable bas carbone Z 3 CN 18 10 présentant un axe de révolution afin d'éviter toute dissymétrie susceptible d'apparaître pendant le refroidissement.

De plus, nous l'avons conçu entièrement démontable de manière à pouvoir refaire les diverses soudures en cas de rupture.

.../...

1- Description générale

La figure XII illustre le cryostat qui comprend, en partant du centre vers l'extérieur :

- le réservoir d'hélium (A) auquel est fixée la queue de mesure (B) supportant le porte-échantillon (C). L'ensemble se trouve suspendu à un tube mince (D) de 20 mm de diamètre, 150 mm de longueur et 0,3 mm d'épaisseur.
- un dewar pour l'azote liquide prolongé, afin d'entourer totalement l'ensemble porté à 4°K, par un écran de cuivre fixé à sa base à l'aide d'un joint métallique
- une enceinte extérieure munie de fenêtres optiques en saphir.

Les particularités suivantes peuvent être notées :

- 1°) le tube D est obtenu en amincissant, par usinage, un tube de 20 x 22 mm dont les différentes soudures sont réalisées sur des zones où l'épaisseur des parois a été gardée égale à 1 mm. On évite ainsi les risques de porosité intergranulaire due aux hautes températures atteintes localement durant cette opération.
- 2°) le point fixe à 77°K du tube mince est assuré en le plongeant directement dans l'azote liquide.
- 3°) afin que le centrage de l'ensemble soit bon, toutes les pièces ont été prévues pour réduire au maximum les déformations apparaissant au cours des soudures. D'ailleurs, certains éléments furent réusinés une fois cette opération effectuée.
- 4°) la queue de mesure, l'écran thermique et la partie extérieure supportant les fenêtres peuvent être remplacés par un autre ensemble si l'on désire effectuer des mesures de nature différente.

.../...

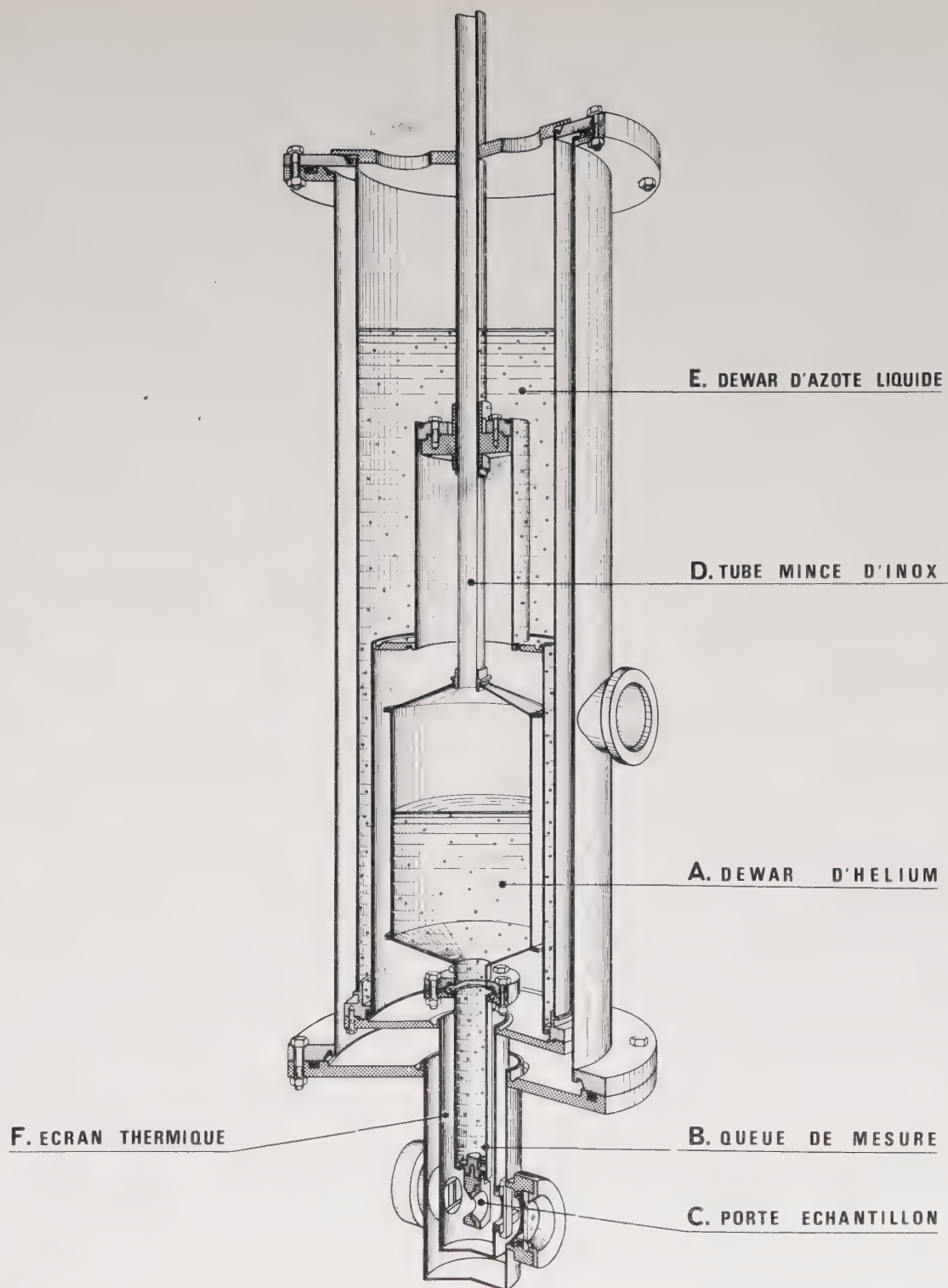
- 5°) les divers joints métalliques portés à basses températures sont des fils d'indium serrés par l'intermédiaire de boulons munis de rondelles élastiques.
- 6°) l'écran de cuivre est pourvu de fentes ajustables afin de diminuer les pertes en hélium liquide. On réduit ainsi l'angle solide sous lequel est vue la température extérieure.
- 7°) toutes les soudures sont faites sous Argon. Cette technique est employée de préférence aux brasures que les refroidissements successifs rendent fragiles.
- 8°) pour assurer le parallélisme des fenêtres optiques, les brides supports sont reprises après soudures.
- 9°) toutes les surfaces sont simplement polies électrolytiquement.

2- Porte-échantillon

Il doit permettre de refroidir un objet mince et fragile, en assurant une transmission maximum de lumière à travers ce dernier.

De plus, par suite de la faible résistance de l'échantillon, tout contact par serrage est à éviter.

La figure XIII représente le porte-objet constitué par un bloc de cuivre fixé à la queue du cryostat. On place l'arséniure de gallium dans un logement prévu entre deux rondelles de cuivre évidées et dont l'épaisseur est très légèrement supérieure à celle de l'échantillon. Ces deux rondelles, adaptées à chaque cristal, sont munies de fentes. Leurs dimensions varient avec la forme de celui-ci de façon à irradier une surface maximum. On colle l'objet et les différents éléments en cuivre du porte-objet à l'aide d'une laque à l'argent.



CRYOSTAT POUR MESURES OPTIQUES A 4°K

Figure XII

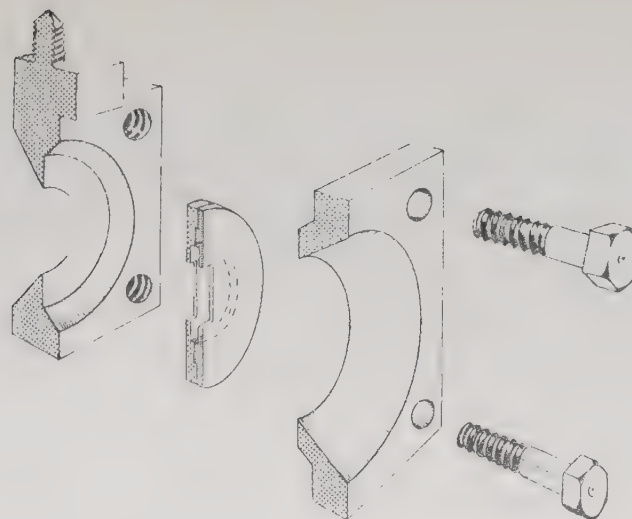


Figure XIII

Précisons que les 4 vis de serrage de l'ensemble permettent également de placer, avec précision, la surface irradiée perpendiculairement au faisceau incident.

Enfin, un thermocouple cuivre-or cobalt fixé au bloc de cuivre permet de contrôler la température.

3- Performances

L'apport de puissance par le tube mince, calculé à partir de la formule (11), pour un tube de 20 x 20,6 x 150 mm, est égal à :

$$Q_1 = 48 \cdot 10^{-3} \text{ W}$$

La transmission par rayonnement entre la garde à l'azote liquide et l'ensemble porté à 4°K, correspond à une puissance :

$$Q_2 = 13 \cdot 10^{-3} \text{ W}$$

le facteur ϵ de l'inox poli étant pris égal à 0,1.

Pour une ouverture de 16 x 4 mm dans l'écran de cuivre et une distance porte-échantillon-fente de 2,5 mm, les fenêtres optiques entraînent un apport :

$$Q_3 = 5,0 \text{ mW} \quad \text{avec} \quad \xi_1 = 0,2$$

Ainsi, la puissance totale reçue par le récipient central est $Q \simeq 66 \text{ mW}$.

Pour l'hélium, 0,958 mW sont nécessaires pour obtenir 1 litre de gaz en 1 heure par évaporation du liquide. La consommation théorique est donc de 68 litres de gaz par heure. Les mesures faites nous ont montré, qu'en régime permanent, elle s'élève à 50 litres par heure.

Comme le cryostat peut contenir 1,5 litre de liquide, ce qui représente, à 20°C et 760 mm de mercure : $757 \times 1,5 = 1.130$ litres de gaz, il est donc possible de maintenir pendant 23 heures l'échantillon à 4°K sans transfert d'hélium liquide.

En conclusion, la technique utilisée nous a permis de réaliser un appareil résistant bien aux chocs thermiques, polyvalent et présentant des déplacements négligeables de la queue de mesure lors des refroidissements.

4- Groupe de pompage

Afin d'obtenir un isolement suffisant, le vide doit être de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. Nous utilisons un groupe constitué d'une pompe à palettes suivie d'une pompe à diffusion d'huile classique surmontée d'un baffle (vitesse de pompage de l'ensemble 100 l/s.).

De plus, un piège à air liquide, dont la paroi froide est très grande pour assurer une meilleure efficacité, permet d'éviter les remontées d'huile.

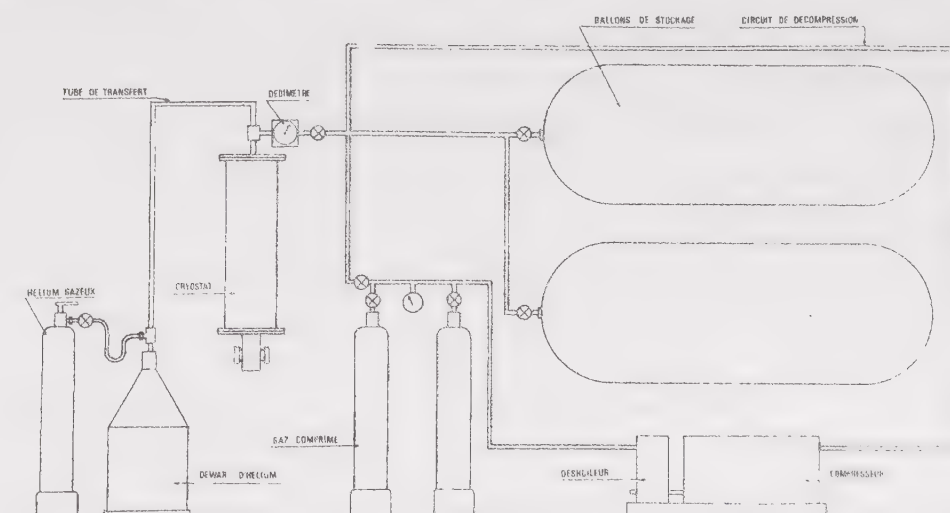
Dans ces conditions, on obtient un vide de 1 à $2 \cdot 10^{-6}$ mm de mercure mesuré au moyen d'une jauge à ionisation.

5- Récupération d'hélium

Le prix élevé de l'hélium gazeux rend nécessaire sa récupération.

On utilise le dispositif schématisé par la figure XIV.

Le cryostat est relié à deux ballons de 1 m^3 . Ceux-ci peuvent être vidés à l'aide d'un compresseur à deux étages, de 30 kg de pression maximum, dans des cylindres normaux. Signalons que, pour ne pas laisser après utilisation le compresseur et les canalisations sous pression, un retour permet de détendre l'hélium résiduel et de le stocker dans les ballons.



ENSEMBLE DE RECUPERATION D'HELIUM

Figure XIV

CHAPITRE II - DISPOSITIF OPTIQUE

I. LE MONOCHROMATEUR

=====

1- Choix

Pour étudier avec grande précision le seuil d'absorption, il est nécessaire d'utiliser un appareil de haute résolution, le pouvoir séparateur au voisinage de 1,400 eV devant atteindre des valeurs supérieures au millième d'électron-volt.

C'est pourquoi nous avons choisi un monochromateur Perkin Elmer 112 G dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- au point de vue optique, il est constitué par un prémonochromateur à prismes sélectionnant les longueurs d'onde pour un monochromateur à double passage à réseau. On évite ainsi les risques de recouvrement des différents ordres sur les fentes de sortie.
- au point de vue détection, afin de diminuer le bruit de fond et donc augmenter la résolution, la lumière est modulée par un "chopper" mécanique à une fréquence de 13 Hz. Le détecteur est suivi d'un amplificateur à bande passante étroite autour de cette fréquence.

2- Sources

Les mesures étant effectuées dans le proche infrarouge (8000 à 10000 Å), on augmente la résolution en utilisant une source présentant une émission élevée dans ce domaine.

.../...

C'est ce qui nous a conduit à employer, par suite de son pouvoir émissif supérieur au "globar" dans cette gamme de longueurs d'onde, une lampe à filament de tungstène, dissipant 150 watts fournis par une alimentation stabilisée réglable.

3- Réseau

Le réseau possède les caractéristiques suivantes : 600 lignes au millimètre, angle de "Blaze" $28^{\circ}41'$ correspondant, dans le premier ordre, à une longueur d'onde de $1,6 \mu$. C'est pourquoi nous l'employons dans le deuxième ordre au voisinage de l'angle de "Blaze" car, pour $0,8 \mu$, nous avons ainsi plus d'énergie que dans le premier ordre, puisque dans ce dernier cas, cette même longueur d'onde est obtenue pour un angle de 14° très éloigné de l'angle de "Blaze".

4- Pouvoir séparateur

La dispersion entre 8000 et 10000 Å est mesurée à l'aide d'une lampe à décharge au néon. Comme le montre la figure XV, pour séparer les raies de longueurs d'onde 8780,62 Å et 8783,75 Å, les fentes de sorties doivent être inférieures à 160μ .

Aussi, dans toutes nos expériences, nous avons utilisé des fentes dont la largeur varie, suivant la longueur d'onde, de 60 à 130μ , ce qui permet d'atteindre des pouvoirs de résolution de l'ordre de 3000.

.../...

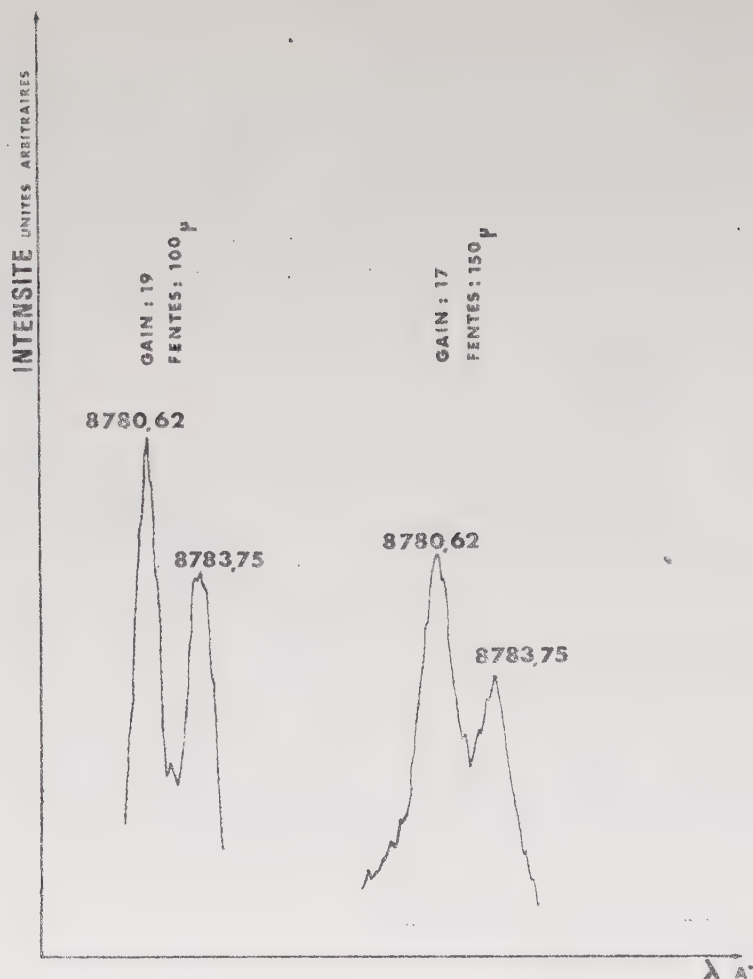


Figure XV

5- Etalonnage

La rotation du réseau est assurée par un tambour portant des graduations linéaires. Pour étalonner le monochromateur, on détermine les longueurs d'onde qui leur correspondent. Dans ce but, on remplace la lampe de tungstène par une lampe à décharge au néon possédant de nombreuses raies entre 8000 et 10000 Å. La figure XVI représente une partie du spectre obtenu, les graduations sont repérées par des "tops" sur l'enregistrement.

.../...

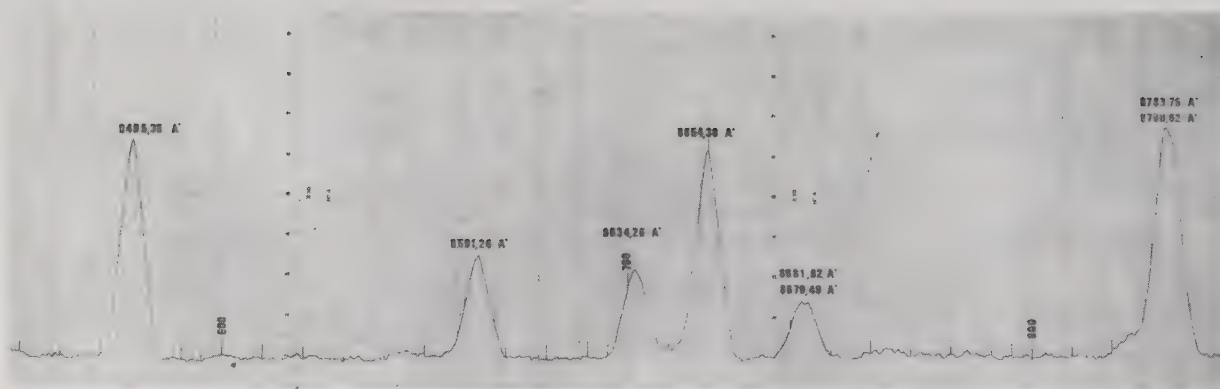


Figure XVI

II. LE REFLECTOMETRE

1- Description

Le faisceau divergent à la sortie du monochromateur tombe sur un miroir sphérique M_2 , employé dans les conditions de Gauss :

- la lumière converge en un point S voisin de son centre de courbure
- l'angle d'incidence sur M_2 est faible.

On place l'échantillon en S. La lumière qu'il réfléchit est envoyée sur le détecteur R à l'aide d'un miroir semi-transparent M_4 , et celle qu'il transmet sur le détecteur T.

Différents écrans mobiles E_1 , E_2 , E_3 permettent d'évaluer séparément ou simultanément la réflexion et la transmission.

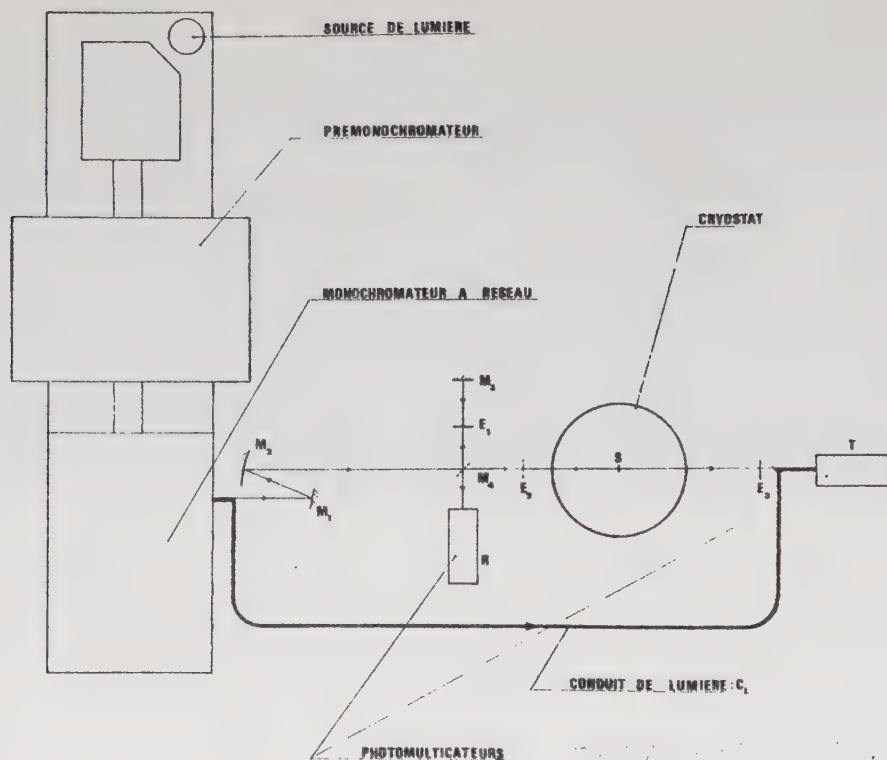


Figure XVII

Enfin, les détecteurs T (grâce à un conduit de lumière C_L) et R (grâce au miroir M_3) peuvent recevoir une fraction de la lumière issue directement du monochromateur, sans passer par l'intermédiaire de l'échantillon.

2- Les détecteurs

a) Choix

Deux types de détecteurs sont utilisables dans le proche infrarouge ⁽²⁹⁾⁽²⁰⁾ :

- 1°) les cellules au sulfure de plomb
- 2°) les photomultiplicateurs à photocathodes constituées par Ag, Cs_2O , Cs.

Les propriétés suivantes ont guidé notre choix :

- la recherche d'une grande résolution entraîne la nécessité de réduire au minimum le bruit de fond pour une longueur d'onde donnée afin de déceler des flux très peu intenses. L'ensemble constitué par l'association d'une photocathode et de dynodes multiplicatrices permet de mesurer des flux beaucoup plus faibles qu'une cellule à vide suivie d'un amplificateur conventionnel.
- la meilleure région d'utilisation d'une cellule au sulfure de plomb se situe entre $1\ \mu$ et $3\ \mu$, tandis que la courbe de sensibilité de la couche Ag, Cs_2O , Cs présente un maximum aux environs de $0,8\ \mu$.
- la lumière étant modulée à une fréquence de 13 Hz, il est possible, sur un photomultiplicateur, de découpler les dernières dynodes de façon à les court-circuiter pour les fréquences supérieures à cette valeur qui, ainsi ne sont pas amplifiées.

Pour ces raisons, des essais comparatifs entre une cellule au sulfure de plomb Perkin-Elmer et un photomultiplicateur Radiotechnique 150 CVP ont donné un rapport signal-bruit très favorable à ce dernier.

b) Conditions d'utilisation des photomultiplicateurs

Afin que les mesures soient parfaitement reproductibles, les photomultiplicateurs doivent présenter à la fois :

- une faible variation du gain avec la température,
- une grande stabilité en fonction du temps.

1°) Pour un photomultiplicateur, la température a une grande importance car elle influe, d'une part sur la sensibilité de la photocathode et l'émission secondaire des dynodes et, d'autre part sur l'alimentation haute tension et l'amplificateur. Dans le but d'éviter cet inconvénient, nous avons été conduit à climatiser la salle d'expérience.

2°) a- Lorsqu'on soumet un photomultiplicateur à un flux lumineux, même de faible intensité, on note une décroissance du signal en fonction de la durée d'irradiation. Cette variation rapide dans les 30 premières minutes se stabilise progressivement par la suite.

C'est pourquoi toutes les mesures ont été réalisées après un temps d'éclairement préalable suffisant pour que la variation du signal soit inférieure à 0,5 % par heure.

b- Les photomultiplicateurs "vieillissent" (durée de vie limitée) et leur gain, bien que variant très lentement, n'est pas constant. Il est donc nécessaire de pouvoir les étalonner à l'aide d'un flux lumineux de référence.

c) Contrôle des détecteurs

Pour les motifs que nous venons d'exposer, il faut donc que chaque photomultiplicateur puisse recevoir directement une fraction donnée de la lumière monochromatique incidente :

- le détecteur R a pour étalon le flux lumineux renvoyé par le miroir M_3 , alors que l'écran E_1 est supprimé et E_2 en place.
- le détecteur T reçoit l'énergie prélevée, grâce au conduit de lumière C_L , au niveau des fentes de sortie du monochromateur. Celles-ci sont très fines dans les conditions de mesure et le signal transmis par le conduit de lumière n'est pas décelable et ne perturbe donc pas la mesure. Pour l'étalonnage, on augmente la largeur des fentes après avoir obturé, grâce à E_2 , le faisceau direct jusqu'à obtenir un signal de référence convenable.

Remarque : Comme la lumière d'étalonnage provient du monochromateur, on contrôle non seulement le gain des photomultiplicateurs mais aussi l'intensité de la lampe de tungstène.

CHAPITRE III - LES ECHANTILLONS

Pour effectuer des mesures sous incidence normale, il est nécessaire que l'objet présente, aux photons incidents, une face parfaitement plane et possède une épaisseur x constante puisque l'intensité absorbée dépend de ce facteur. Aussi, utilise-t-on des échantillons à faces rigoureusement parallèles obtenues par polissage mécanique.

Par ailleurs, la lumière ne doit pas être totalement absorbée par l'échantillon. Ceci impose une limite supérieure à x car l'intensité lumineuse varie à travers l'objet comme $\exp(-Kx)$. C'est ainsi que, pour avoir un rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente égal à 1 %, il faut prendre $Kx \approx 5$.

Les échantillons que nous avons utilisés ont, en moyenne, une épaisseur de 200μ . On peut donc mesurer des coefficients K inférieurs ou égaux à 250 cm^{-1} , c'est-à-dire le début du seuil d'absorption.

Remarque : Dans les semi-conducteurs, comme le montre la théorie (figure V) et l'expérience, K peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 10^5 cm^{-1} (³¹). On voit donc que, pour obtenir toute la courbe correspondant au seuil d'absorption, il faut employer des cristaux dont l'épaisseur est de l'ordre du micron, ce qui nécessite la mise en oeuvre d'une technique d'amincissement très délicate.

.../...

TROISIEME PARTIE

METHODE DE MESURE

I. MODE OPERATOIRE

- 1- Principe
- 2- Réalisation pratique

II. DIFFICULTES APPARAISSANT AUX BASSES TEMPERATURES

- 1- A l'azote liquide
 - a) Mise en évidence
 - b) Interprétation
 - c) Etude quantitative
 - d) Amélioration
- 2- A l'hélium liquide
 - a) Mise en évidence
 - b) Interprétation
 - c) Valeur des résultats obtenus

TROISIEME PARTIE

METHODE DE MESURE

I. MODE OPERATOIRE

1- Principe

Nous voulons mesurer, de façon quantitative, la transmission et la réflexion des échantillons de GaAs à 297°K, 77°K et 4°K, mais le mode opératoire sera différent suivant la température de l'objet.

- A la température ambiante, quatre opérations successives sont nécessaires. Avec un faisceau lumineux incident donné, on détecte les intensités correspondant :

- 1°) à une transmission de cent pour cent,
- 2°) à une réflexion de cent pour cent,
- 3°) à la lumière transmise par l'échantillon,
- 4°) à la lumière réfléchie par l'objet.

Les rapports des intensités mesurées en 3°) et en 1°), puis en 4°) et en 2°) donnent respectivement le pourcentage de transmission et de réflexion de GaAs.

-Par contre, à 77°K et à 4°K, l'échantillon se trouve dans le cryostat et les mesures précédentes fourniront, dans ce cas, la transmission et la réflexion non pas de l'échantillon seul, mais de l'ensemble "fenêtre-échantillon-fenêtre".

.../...

Il est donc nécessaire de trouver un procédé qui permette de tenir compte de l'influence des fenêtres. Deux solutions sont possibles :

1°) On peut, connaissant les constantes optiques de celles-ci, calculer les courbes donnant la transmission et la réflexion de l'ensemble pour différentes valeurs des coefficients R et T de l'échantillon.

Mais cette méthode, purement théorique, suppose des conditions idéales, en particulier un parallélisme parfait entre les fenêtres et l'échantillon. Pour cette raison, nous l'avons écartée.

2°) On utilise un procédé expérimental qui donne les corrections réelles à apporter. Son principe est le suivant :

a) Mesurer à la température ambiante, en supprimant les fenêtres optiques, les coefficients R et T des lames minces de GaAs, et ceci pour différentes longueurs d'onde de façon à faire varier R et T.

b) Effectuer les mêmes mesures avec les fenêtres. On obtient alors les coefficients R_F et T_F .

En traçant les courbes $R = f(R_F)$ et $T = g(T_F)$, on peut calculer la transmission et la réflexion, aux basses températures, de l'arséniure de gallium seul.

2- Réalisation pratique

On effectue l'ensemble des opérations que nous allons décrire pour chaque échantillon. En effet, leur forme peut varier et, afin de se trouver dans des conditions de résolution maximum, on doit adapter le support à chacun d'eux.

.../...

De plus, les mesures sont réalisées par enregistrement continu pour toutes les longueurs d'onde comprises entre 8000 Å et 10000 Å.

Suivant la température du porte-objet, on distingue trois étapes successives :

1°) la première à 297°K consiste, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, à connaître d'une part les coefficients de GaAs à cette température, et d'autre part à tracer les courbes $R = f(R_F)$ et $T = g(T_F)$. Dans ce but, toutes les phases expérimentales que nous allons décrire sont exécutées en deux temps : d'abord sans les fenêtres optiques du cryostat, puis avec celles-ci. Elles comprennent les mesures :

a) de l'intensité transmise correspondant à une transmission de cent pour cent. On obtient ce résultat en faisant passer le faisceau lumineux à travers le porte-objet seul, l'échantillon étant supprimé.

b) de l'intensité réfléchie, servant de référence, par un miroir étalonné. Celui-ci, réalisé par M.T.O., a subi un traitement de type métallique "Amplivex 98". Le facteur de réflexion, constant dans toute la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse, est égal à 0,98.

c) de l'intensité transmise par l'échantillon

d) de l'intensité réfléchie par l'échantillon.

2°) Ensuite, à 77°K comme à 4°K, on enregistre :

a) l'intensité transmise par l'arséniure de gallium

b) l'intensité qu'il réfléchit.

De ces mesures, on peut déduire la transmission et la réflexion de GaAs à 297°K, 77°K et 4°K.

.../...

Remarque : Au cours des opérations 1° c), 1° d) et 2°), l'échantillon étant en place, on vérifie de façon fréquente la stabilité des détecteurs. En effet, comme les faisceaux de référence sont constitués par une fraction de la lumière issue du monochromateur, un signal constant fourni par les détecteurs en position "Contrôle" prouve que les mesures 1° a) et 1° b) restent valables.

II. DIFFICULTES APPARAISSANT AUX BASSES TEMPERATURES

1- A l'azote liquide

a) Mise en évidence

Afin d'éviter les remontées d'huile, le groupe de pompage est isolé de l'enceinte du cryostat par un piège à air liquide.

Dans ces conditions, pour amener l'échantillon à 77°K, nous versons directement l'azote liquide au centre du cryostat, l'autre dewar restant à la température ambiante.

On a ainsi obtenu les courbes de transmission et de réflexion de l'échantillon 18 représentées sur la figure XVIII. Nous pouvons constater deux résultats principaux :

1°) la figure XVIII-a montre qu'à la température ambiante, les coefficients R et T sont sensiblement constants sauf pour les énergies correspondant au seuil d'absorption proprement dit.

Remarque : Après le seuil, du côté des courtes longueurs d'onde, le pourcentage de lumière réfléchi n'est autre que le coefficient R_{12} de l'interface air-arséniure de gallium, puisque k est très grand.

2°) à la température de l'azote liquide on note, comme l'illustre la figure XVIII-b :

- une augmentation importante de la transmission avant le seuil d'absorption par rapport à la courbe à 297°K
- une forte diminution de la réflexion
- l'existence de maximums et de minimums, un maximum de réflexion correspondant à un minimum de transmission.

b) Interprétation

Ce phénomène ne semble pas dû à une propriété de l'arséniure de gallium. En effet, l'indice de réfraction de GaAs étant donné comme sensiblement constant en fonction de la température, la réflexion doit conserver, à cette température, une valeur peu différente de celle trouvée à l'ambiante.

Ces considérations nous ont amené à penser que l'échantillon peut se recouvrir d'huile, qui constitue une fine pellicule solide d'indice intermédiaire entre l'air et l'arséniure de gallium. De ce fait, la réflexion diminue et la transmission augmente, tandis que des phénomènes d'interférence se produisent sur ces couches minces.

Nous avons effectivement constaté, en observant l'échantillon sous incidence rasante, l'existence d'une pellicule d'huile sur chaque face.

On peut expliquer le fait qu'un maximum de transmission corresponde à un minimum de réflexion. En effet, pour une longueur d'onde donnée, si e représente l'épaisseur de la couche déposée et n son indice, comme l'incidence est normale, un maximum de transmission se produit lorsque la différence de marche entre deux rayons successifs vaut

$\delta = 2ne = k\lambda$. Dans ces conditions, la différence de marche

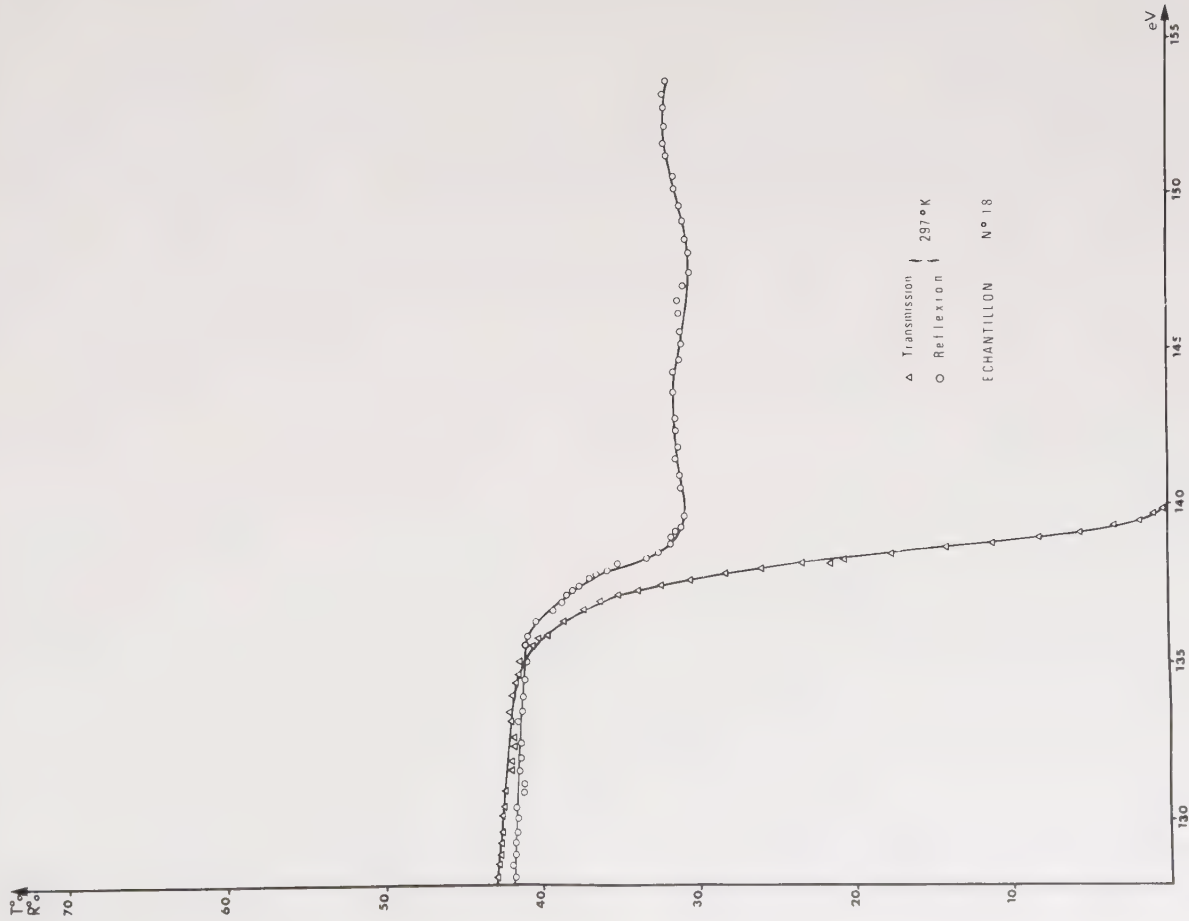


Figure XVIII a

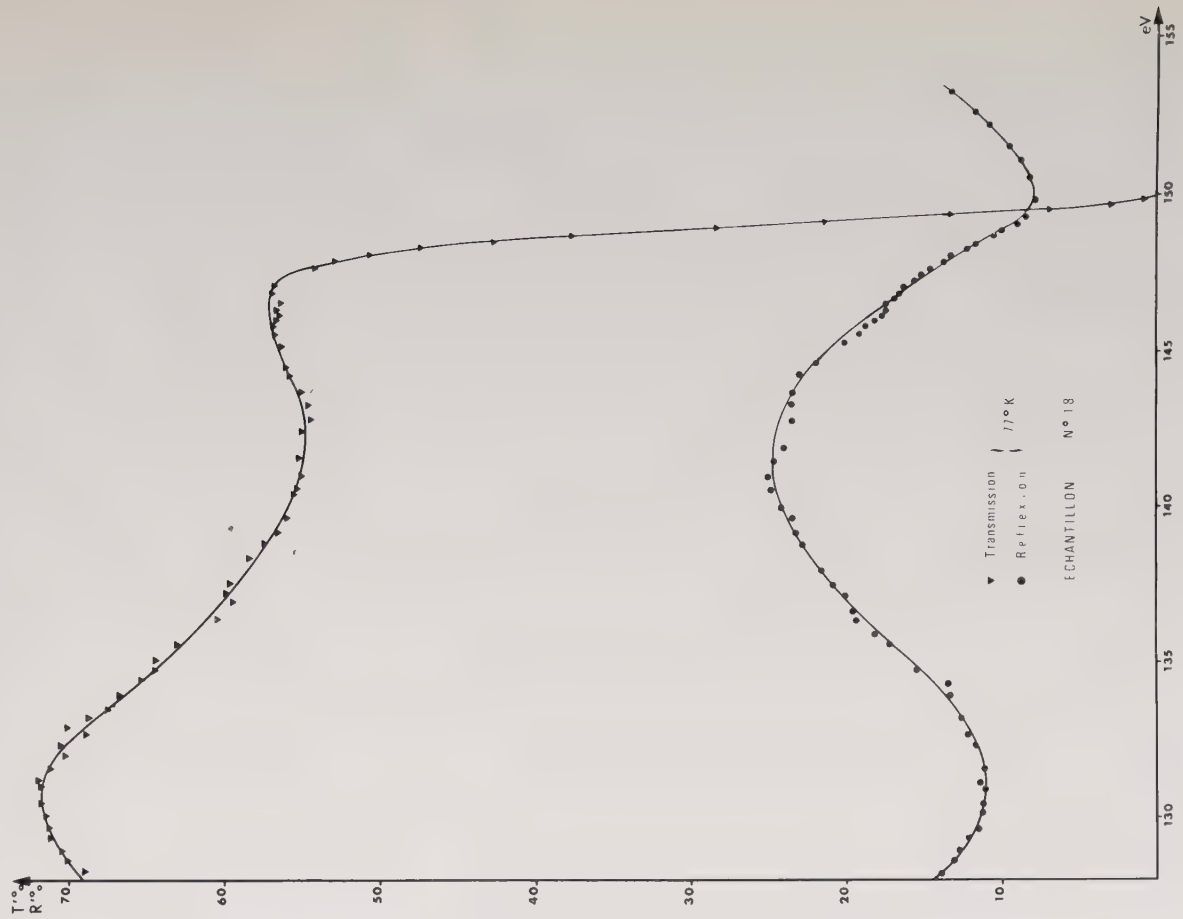


Figure XVIII b

pour la lumière réfléchie est $\delta = 2ne + \frac{\lambda}{2}$ (car on a une réflexion supplémentaire) et correspond à un minimum.

c) Etude quantitative

Calculons les intensités transmises et réfléchies avec et sans couche d'huile. Pour cela, nous appelons k le coefficient d'absorption de l'échantillon et x son épaisseur.

Avec les faces propres (figure XIX-a) on obtient :

$$T = (1 - R_{12})^2 (e^{-kx} + R_{12}^2 e^{-3kx}) \quad (17)$$

$$R = R_{12} + R_{12}(1 - R_{12})^2 e^{-2kx} + (1 - R_{12})^2 R_{12}^3 e^{-4kx} \quad (18)$$

La mesure faite à 297°K montre que $R_{12} = 0,31$. Puisque k est négligeable avant le seuil, on trouve, d'après (5), que $n = 3,5$.

Calculons les mêmes quantités lorsqu'une couche se dépose sur la surface (figure XIX-b).

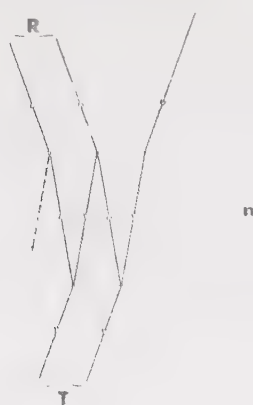


Figure XIX-a

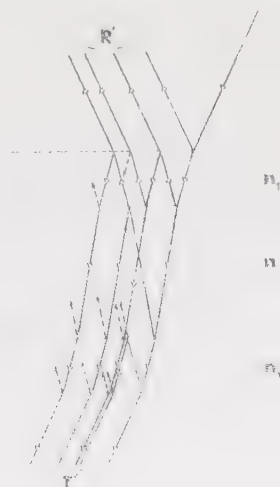


Figure XIX-b

Il vient, si on suppose l'absorption de la couche déposée négligeable :

$$T' = (1-R_1)^2(1-R_2)^2 \left[e^{-kx} + 2 R_1 R_2 e^{-kx} + R_2^2 e^{-3kx} \right] \quad (19)$$

$$R' = R_1 + (1-R_1)^2 R_2 + (1-R_1)^2(1-R_2)^2 R_2 e^{-2kx} + (1-R_1)^2 R_2^2 R_1 \quad (20)$$

en désignant par :

R_1 : le coefficient de réflexion de la surface de séparation vide-couche déposée

R_2 : celui de l'interface huile-GaAs.

Les mesures réalisées à l'ambiante fournissent T et R et permettent de calculer k ; par exemple $k \approx 9 \text{ cm}^{-1}$ pour 1,40 eV.

Par contre, T' et R' sont déterminés par les mesures faites à l'azote et l'hélium liquide.

Aussi, grâce aux relations (19) et (20), on peut calculer l'indice n de la couche déposée, R_1 et R_2 étant connus au moyen de relations semblables à (2), et k variant peu avec la température, hypothèse que nous justifierons par la suite.

Dans ces conditions, on trouve : $n_1 = 2,0$. Cette valeur permet d'interpréter, de façon quantitative, les variations de la transmission et de la réflexion.

Remarque : Il est possible de déduire, lorsqu'on a mesuré T' et R' , la valeur de la transmission T'' et de la réflexion R'' que l'on aurait obtenues sans dépôt ; en effet, (19) et (20) permettent de calculer l'indice n de GaAs (puisque $n_1 = 2,0$). En portant dans (17) et (18), on obtient R'' et T'' .

.../...

Dans le cas présent, ce calcul effectué à titre de vérification entraîne $T'' = 0,43$ et $R'' = 0,42$, valeurs semblables à celles obtenues à l'ambiante.

- Épaisseur de la couche déposée

La transmission présente un maximum pour $9474 \text{ \AA}$ et le minimum suivant à $8764 \text{ \AA}$. Connaissant l'indice $n_1 = 2$ on calcule l'ordre d'interférence : $p = 6$ et l'épaisseur de la couche : $1,4 \mu$.

d) Amélioration

On porte d'abord les écrans thermiques situés autour du dewar d'hélium à 77°K . Par suite de la faible conductibilité du tube mince d'inox, la température de l'échantillon se stabilise à 220°K environ. Un temps de l'ordre de 24 heures est nécessaire pour capter, sur les parois les plus froides, toutes les vapeurs d'huile présentes. Après ce délai seulement, on remplit le dewar central d'azote liquide. Les résultats obtenus dans ces conditions, et illustrés par la figure XX, prouvent la suppression de tout dépôt sur l'objet.

2- A l'hélium liquide

a) Mise en évidence

De nouvelles difficultés apparaissent lorsque l'on veut mesurer la transmission et la réflexion à 4°K , comme le montre la manipulation suivante :

1°) Après les différents étalonnages et la mesure des propriétés optiques à l'ambiante (figure XX a) on refroidit les écrans de façon à condenser toutes les vapeurs résiduelles.

.../...

2°) On maintient ces conditions pendant 48 heures puis on porte l'échantillon à 77°K et effectue les mesures dont les résultats sont représentés par la figure XX b.

3°) L'échantillon reste à la température de l'azote liquide durant 24 heures. On vérifie les valeurs obtenues au § 2. Les variations enregistrées sont inférieures à 1/100.

4°) On porte l'arséniure de gallium à 4°K. Au bout d'une heure, on remarque une forte augmentation de la transmission (20 % sur l'ensemble du spectre) et une diminution de la même quantité de la réflexion. Durant la remontée qui est très lente (inférieure à 5° par heure), on constate, pour une même longueur d'onde, que la réflexion et la transmission augmentent et diminuent alternativement en fonction du temps. Vers 20°K, ces grandeurs se rapprochent des valeurs numériques obtenues à l'azote.

5°) Puis on maintient l'échantillon à 77°K. Des mesures effectuées confirment les résultats obtenus en 2°) et, en particulier, on note la disparition des variations alternées de R et T.

6°) On ramène, de nouveau, l'objet à 4°K et on le maintient 20 h à cette température. Immédiatement après le début du refroidissement, on note des valeurs de R et T semblables à celles obtenues à 77°K. Ensuite, on constate les mêmes phénomènes que précédemment, c'est-à-dire, pour une longueur d'onde fixe, des oscillations des valeurs de la réflexion et de la transmission en fonction du temps.

La période est d'une heure environ.

Pour ces raisons, on effectue une mesure, alors que l'échantillon se trouve à 4°K depuis 12 heures, en relevant simultanément R et T pour chaque valeur de la longueur d'onde (figure XXIa).

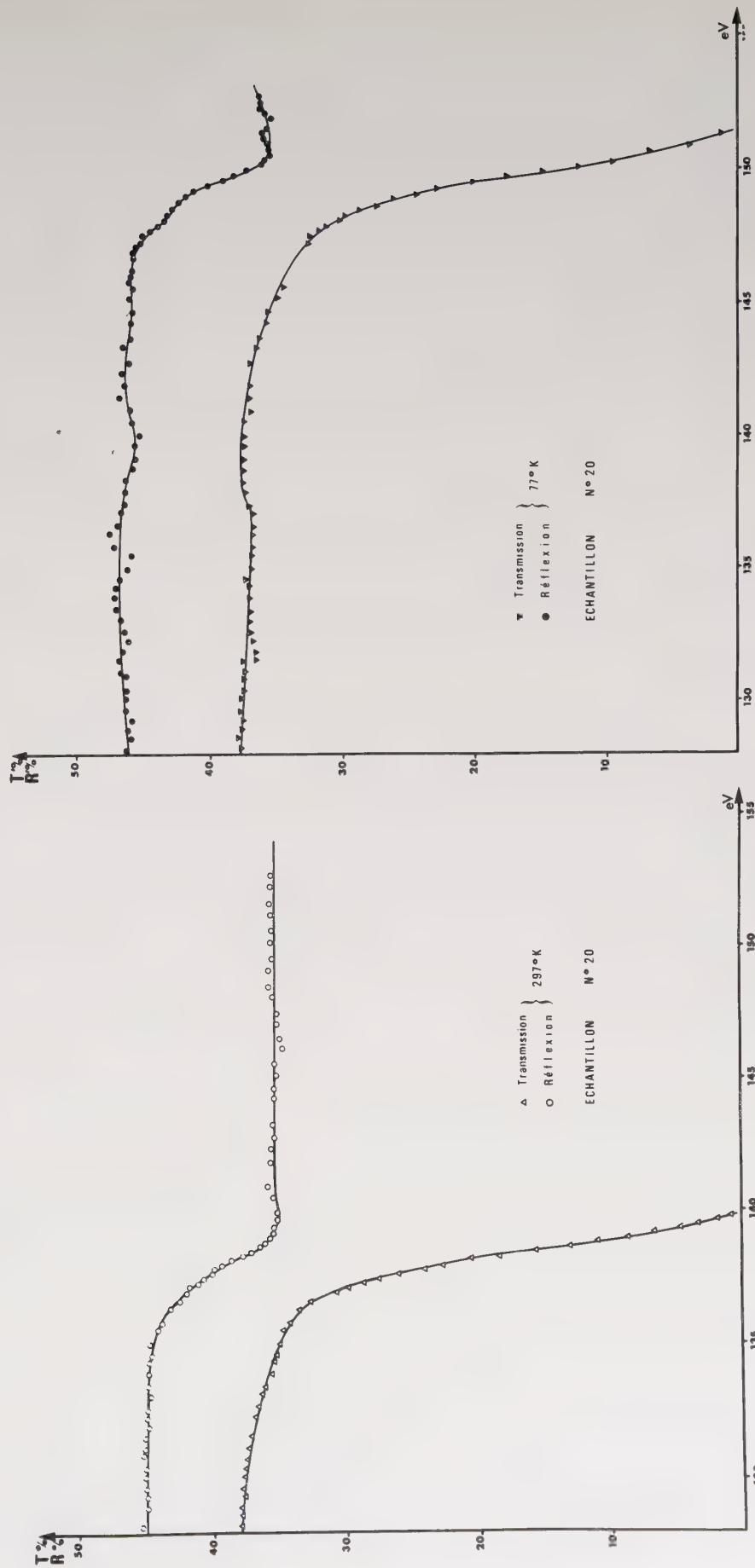


Figure XX a

Figure XX b



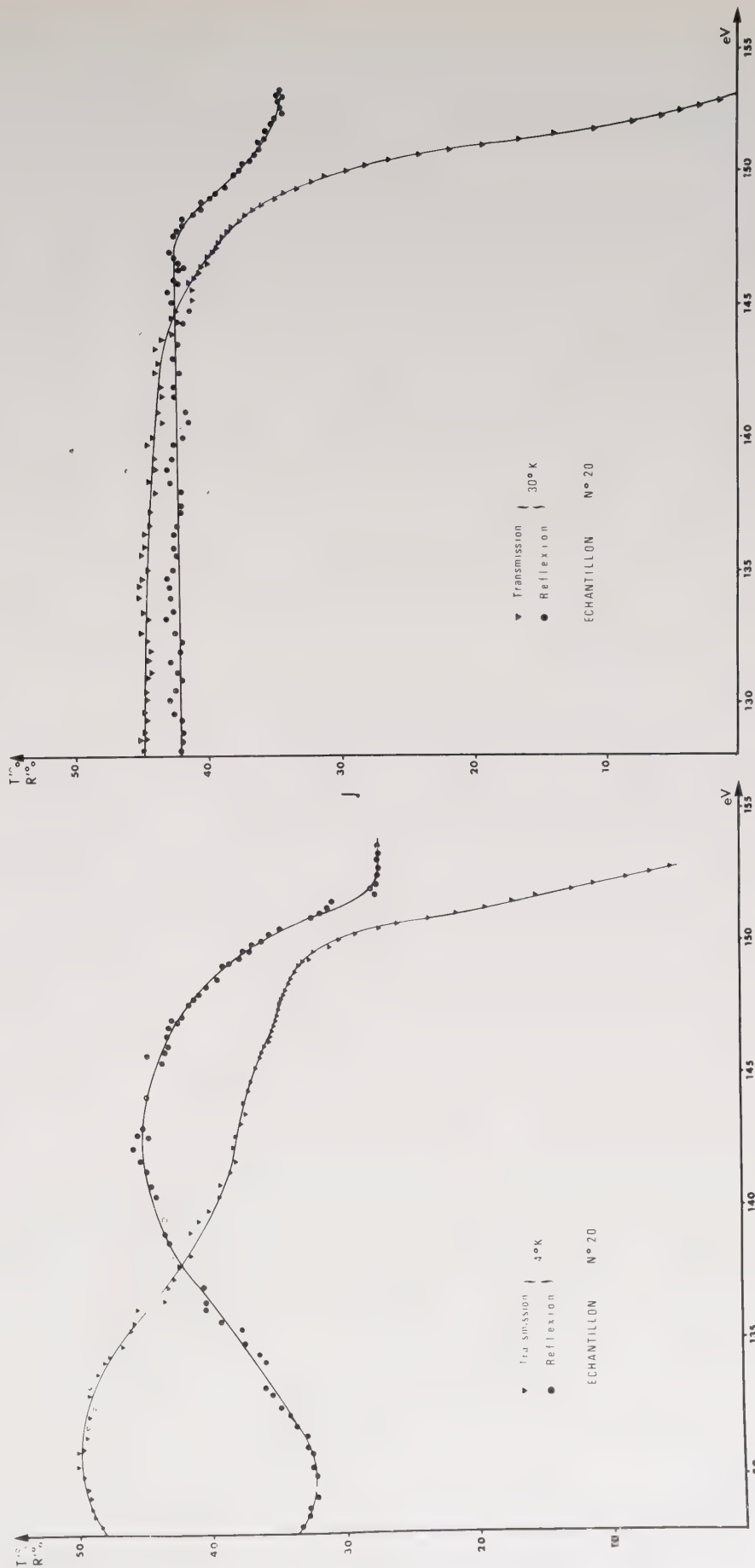


Figure XXI a

Figure XXI b

On constate que l'amplitude des oscillations est moins forte que lors de l'apparition du phénomène.

A la remontée en température, 26 heures après le début du refroidissement, on fait une autre mesure (figure XXI-b) à 30°K.

b) Interprétation

Bien que les variations de R et T soient beaucoup plus faibles que lors des vaporisations d'huile à 77°K, on est amené à penser qu'il s'agit d'un phénomène similaire.

La différence essentielle est sa disparition dès que la température remonte aux environs de 30 à 40°K. Il s'agit donc vraisemblablement d'une couche déposée, mais de nature différente.

En effet, par suite d'une forte diminution du coefficient d'absorption, la possibilité d'interférence due à l'échantillon lui-même, est à écarter car, dans ce cas, une fois la température stabilisée, la position des extremums serait fixe.

- Indice de la substance déposée

Puisqu'avant le seuil d'absorption, R et T présentent des valeurs à peu près constantes à 297°K et à 77°K, et que, de plus, la transmission et la réflexion ne varient pratiquement pas entre ces deux températures, il doit en être de même à 4°K. D'ailleurs, la courbe représentée par la figure XXI-b à 30°K confirme cette hypothèse.

Les courbes de la figure XXI-b donnent à 4°K :
 $R = 0,39$ et $T = 0,44$. Un calcul semblable à celui effectué au § 1-c permet de calculer l'indice n : comme $R = 0,35$, on a $n = 3,9$ et on obtient $n_1 = 1,2$.

Il s'agit donc bien d'un dépôt différent de celui constaté au § 1-c. Les tables indiquent qu'à 77°K, l'indice de l'azote liquide est de 1,2053. Comme nous travaillons sous un vide de 10^{-6} mm de mercure, on peut penser qu'une mince couche d'azote liquide apparaît sur les faces de l'échantillon.

- Epaisseur :
.....

On l'évalue à l'aide des interférences obtenues à 4°K (figure XXI-b). On obtient : épaisseur $2,0 \mu$, ordre d'interférence = 5.

c) Valeurs des résultats obtenus

Pour supprimer cet inconvénient, il faut utiliser une pompe ionique.

Cependant, les mesures effectuées dans les conditions décrites ci-dessus restent valables si l'on tient compte, dans les calculs, de l'influence des couches déposées. C'est ce que nous ferons par la suite.

Ultérieurement, on a pu remarquer que les corrections sont négligeables dès que le coefficient d'absorption mesuré (GaAs plus dépôt) devient supérieur à 20 cm^{-1} : les couches minces formées présentent donc une absorption faible.

.../...

QUATRIEME PARTIE

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE I - ARSENIURE DE GALLIUM DOPE AVEC DU TELLURE

- I. Courbes $T\%$ et $R\%$
- II. Courbes $R_{12} = R_{12}(h\nu)$
 - Indice de GaAs.
- III. Courbes $K = K(h\nu)$
 - 1- Forme générale
 - 2- Absorption due aux porteurs libres
 - 3- Transitions bande à bande
 - a) Forme du seuil
 - b) Influence de la température
 - c) Déplacement du seuil en fonction de la concentration en impuretés

CHAPITRE II - ARSENIURE DE GALLIUM DOPE AVEC DU SELENIUM

- I. Forme des extrémités des bandes d'énergie
- II. Influence de la nature du dopeur
 - Résultats obtenus avec GaAs dopé avec du Sélénium

QUATRIEME PARTIE

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La technique de mesure décrite précédemment nous permet d'obtenir les courbes donnant le pourcentage de lumière réfléchi (R %) et de lumière transmise (T %) par l'échantillon.

Taillés à partir de monocristaux d'arséniure de gallium, les échantillons possèdent une surface d'environ 1 cm^2 , et une épaisseur voisine de 200μ . On peut ainsi mesurer des coefficients d'absorption allant jusqu'à 250 cm^{-1} .

Les caractéristiques des 4 échantillons dont nous disposons sont précisées dans le tableau suivant :

N°	Provenance	Dopage	Densité des donneurs (At/cm^3)	Mobilité μ ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{V}^{-1}$)	Orien- tation	Résistivité ρ ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)
1	Microstate	non dopé *	10^{16} à 10^{17}	4500	-	-
13	Monsanto	Tellure	$3 \cdot 10^{17}$	3400	111	$6,4 \cdot 10^{-3}$
19	Radio- technique	Tellure	$1,3 \cdot 10^{17}$	-	111	$1,02 \cdot 10^{-2}$
20	Radio- technique	Tellure	$1,1 \cdot 10^{17}$	-	111	$1,9 \cdot 10^{-4}$

* Bien que non dopé à la fabrication, ce monocristal possède, par suite de la présence d'un certain nombre d'impuretés dont nous ne connaissons pas la nature, une concentration élevée en porteurs libres.

.../...

CHAPITRE I - ARSENIURE DE GALLIUM DOPE AVEC DU TELLURE

I. COURBES T % ET R %

La figure XX-a met en évidence les variations, en fonction de la longueur d'onde, de la transmission et de la réflexion d'une lame mince d'arséniure de gallium.

1°) à 297°K, le pourcentage de lumière transmise décroît d'abord lentement de 1,28 à 1,36 eV puis très rapidement, T devenant nul pour 1,40 eV. Cette chute brutale, non linéaire, correspond au seuil d'absorption, c'est-à-dire aux transitions bande de valence-bande de conduction tandis que, avant le seuil, l'absorption est due aux électrons libres seuls.

2°) la courbe R % montre que la réflexion, constante de 1,28 à 1,36 eV, diminue rapidement pour redevenir constante au-delà de 1,39 eV.

La décroissance brutale de la lumière réfléchie correspond à l'augmentation de l'absorption au voisinage du seuil d'absorption : avant le seuil, le coefficient d'absorption est faible mais croît très vite dès que se produisent les transitions bande à bande.

Dans ces conditions, la valeur élevée de la réflexion de l'échantillon avant le seuil d'absorption s'interprète par l'existence de réflexions multiples.

Aussi, pour éliminer l'influence de l'épaisseur et comparer les échantillons entre eux, nous utilisons les relations (11) et (12) qui, tenant compte des réflexions multiples, permettent de déduire des courbes R % et T % les grandeurs K et R_{12} caractéristiques du corps étudié.

.../...

Les courbes de la figure XXII montrent qu'à 297°K, R_{12} demeure à peu près constant, en fonction de l'énergie des photons reçus.

Ces courbes n'ont été tracées qu'à la température ambiante par suite des difficultés apparaissant à 77°K et à 4°K. Cependant, les mesures effectuées sur l'échantillon n° 20 (figure XXIII) indiquent que R_{12} reste sensiblement le même à 297°K et à 77°K. En outre, en calculant R_{12} à partir des résultats expérimentaux obtenus à 4°K, on obtient une valeur voisine de celle mesurée à 297°K et 77°K, ce qui indique que R_{12} varie peu avec la température.

(11) et (12) peuvent se mettre sous la forme :

$$\exp(-kx) = \frac{R - R_{12}}{R_{12} T} \quad (21)$$

$$T = \frac{(1 - R_{12})^2 \left(\frac{R \cdot R_{12}}{R_{12} T} \right)}{1 - R_{12}^2 \left(\frac{R - R_{12}}{R_{12}} \right)} \quad (22)$$

En mesurant R et T , on déduit R_{12} par la relation (22), $(R-2)R_{12}^2 + (T^2-R^2+2R+1)R_{12}-R = 0$. L'équation (21) fournit ensuite K .

Remarque : Afin de tracer les courbes $K = K(h\nu)$ et $R_{12} = R_{12}(h\nu)$ avec une bonne précision, un grand nombre de calculs sont nécessaires ; c'est pourquoi nous utilisons un ordinateur IBM 1620 pour obtenir ces résultats.

.../...

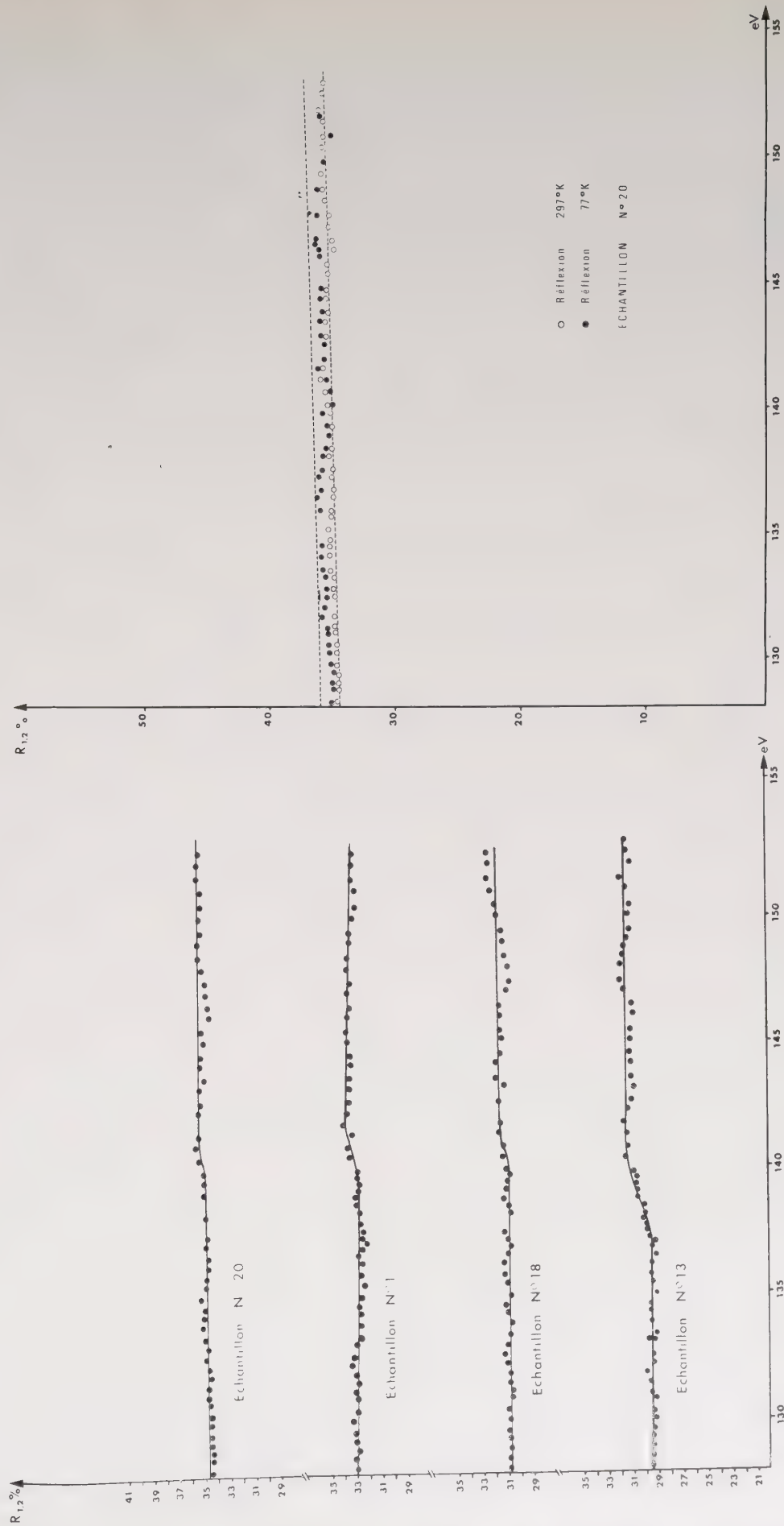


Figure XXII

Figure XXIII



II. ETUDE DES COURBES $R_{12} = R_{12}(h\nu)$

On peut remarquer qu'à 297°K se produit une variation notable de R_{12} sur tous les échantillons pour une valeur de l'énergie correspondant au seuil d'absorption.

- Interprétation

$$\text{Nous avons vu que } R_{12} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

$$\text{avec : } K = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{soit } k = \frac{K\lambda}{4\pi}$$

comme $\lambda = 0,9\mu$ à 297°K et, avant le seuil, $K = 10 \text{ cm}^{-1}$ pour l'échantillon n° 13, il vient :

$$k = \frac{0,9 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{4} = 7 \cdot 10^{-4}$$

Pour GaAs, n est supérieur à 3 si bien que, avant le seuil, k^2 est donc négligeable.

Aussi, on peut donc calculer l'indice n avant le seuil : comme $R_{12} = 29,4 \%$, on obtient $n = 3,3$.

En supposant que n ne varie pas au passage du seuil, il est possible de déterminer l'ordre de grandeur de K après l'augmentation de R_{12} .

En effet, R_{12} a une valeur de 31 % et :

$$k^2 = \frac{(n+1)^2 R_{12} - (n-1)^2}{1 - R_{12}}$$

ce qui entraîne $K = 0,9 \cdot 10^4$, valeur en accord avec les résultats obtenus par E.J.Johnson et F.Y.Fan (³¹) et par

.../...

Sturge (³²), en mesurant la transmission sur des échantillons très minces (une dizaine de microns).

On constate donc que la variation de la réflexion observée au passage du seuil est due à celle du coefficient d'absorption.

- Indice de GaAs
.....

Dans ces conditions, il est possible de calculer, avant le seuil, l'indice des différents échantillons. Les résultats obtenus sont les suivants :

- échantillon n° 20	$R_{12} = 34,5 \%$	$n = 3,88$
- échantillon n° 13	$R_{12} = 29,4 \%$	$n = 3,3$
- échantillon n° 1	$R_{12} = 33 \%$	$n = 3,7$

On doit noter la variation importante de l'indice.

Toutefois, nous préciserons que ces valeurs sont semblables à celles publiées par différents auteurs : Marple (³³) donne à 300°K, pour des photons d'énergie égale à 1,4 eV , $n = 3,6$, les mesures étant effectuées à l'aide de prismes de GaAs, tandis que Morrisson (³⁴) trouve un coefficient de réflexion légèrement inférieur à 30 %, ce qui correspond à l'échantillon n° 13 dont l'indice est 3,3. Comme l'a souligné ce dernier auteur, la réflexion dépend de l'état de surface et il est bien évident que les variations enregistrées peuvent être dues à ce simple paramètre.

La mesure du coefficient de réflexion qui intervient dans le calcul de K montre qu'il est intéressant de mesurer R_{12} car ce facteur n'est pas constant : en particulier, il varie d'un échantillon à l'autre d'une part, et au passage du seuil d'absorption d'autre part.

.../...

III. COURBES $K = K(h\nu)$

=====

Les échantillons que nous étudions sont dopés et c'est pourquoi nous traçons les courbes $K = K(h\nu)$ en coordonnées semi-logarithmiques. Pour un échantillon donné, nous placerons, sur un même graphique, des courbes correspondant aux différentes températures afin de mieux pouvoir les comparer (figures XXIV, XXV, XXVI, XXVII).

Par suite des difficultés rencontrées aux basses températures, nous avons été conduit à déduire les valeurs réelles de la transmission, par des calculs analogues à ceux réalisés page 56. Sur les courbes, nous avons représenté en pointillés les résultats obtenus de cette façon. Il faut d'ailleurs remarquer que les quantités calculées sont voisines de celles déterminées expérimentalement. En particulier, pour les fortes valeurs de K , les courbes restent inchangées.

1- Forme générale

Les courbes comprennent deux parties. La première, sensiblement horizontale ou légèrement ascendante vers les énergies élevées, correspond à des valeurs de K faibles, de l'ordre de 10 cm^{-1} .

Puis, après un coude, on note une augmentation rapide de K , la pente devenant très forte. On peut constater, quand la température varie, que les courbes se décalent, dans leur ensemble, vers les grandes énergies.

.../...

2- Absorption due aux porteurs libres

Les faibles valeurs du coefficient d'absorption correspondent à la contribution des porteurs libres. Les échantillons étudiés sont tous dopés n (sauf le numéro 1) avec des concentrations allant de 10^{17} à 10^{18} At/cm³. On remarque que tous ceux qui sont dopés présentent une contribution des porteurs libres très semblable. Par contre, pour le numéro 1, K décroît rapidement et atteint de faibles valeurs lorsqu'on s'éloigne du seuil en allant vers les faibles énergies.

On peut constater également que, pour une même énergie, K décroît lorsque la température s'abaisse. En effet, les vibrations du réseau diminuent et la mécanique quantique indique que des électrons se déplaçant dans un cristal parfait ne peuvent absorber des radiations que si les vibrations du réseau assurent la conservation de la quantité de mouvement.

3- Transition bande à bande

Si l'énergie des photons augmente, la pente de la courbe d'absorption croît brutalement. Cette variation rapide est due aux transitions bande de valence-bande de conduction. Nous nous intéresserons plus particulièrement à ce phénomène et examinerons l'influence de différents paramètres comme la température ou la concentration en donneurs. Cependant, auparavant, nous allons étudier de façon plus précise la forme du seuil.

a) Forme du seuil

Les figures XXIV, XXV, XXVI et XXVII montrent que Log K varie linéairement avec l'énergie. Mais la précision du tracé des courbes est faible.

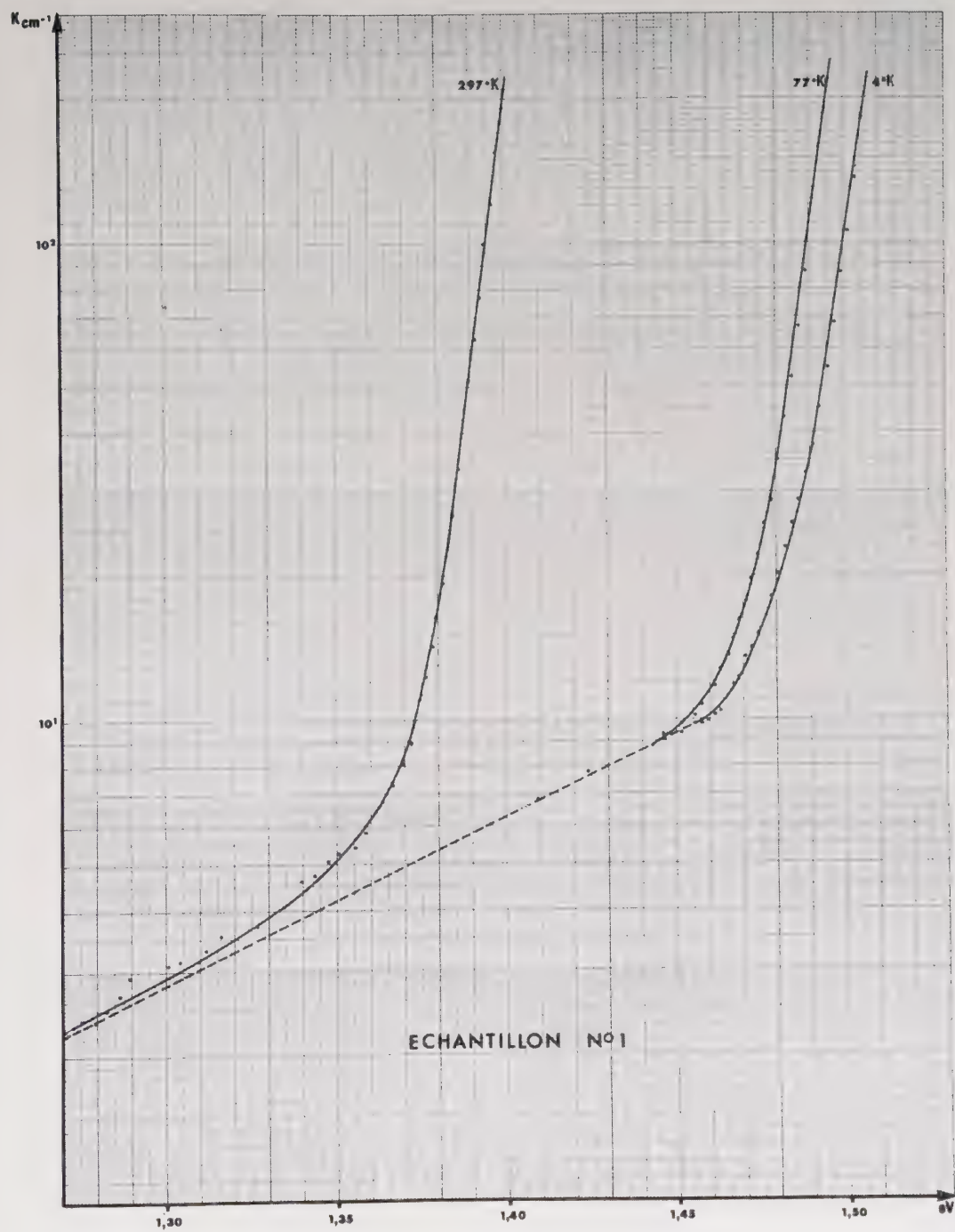


Figure XXIV



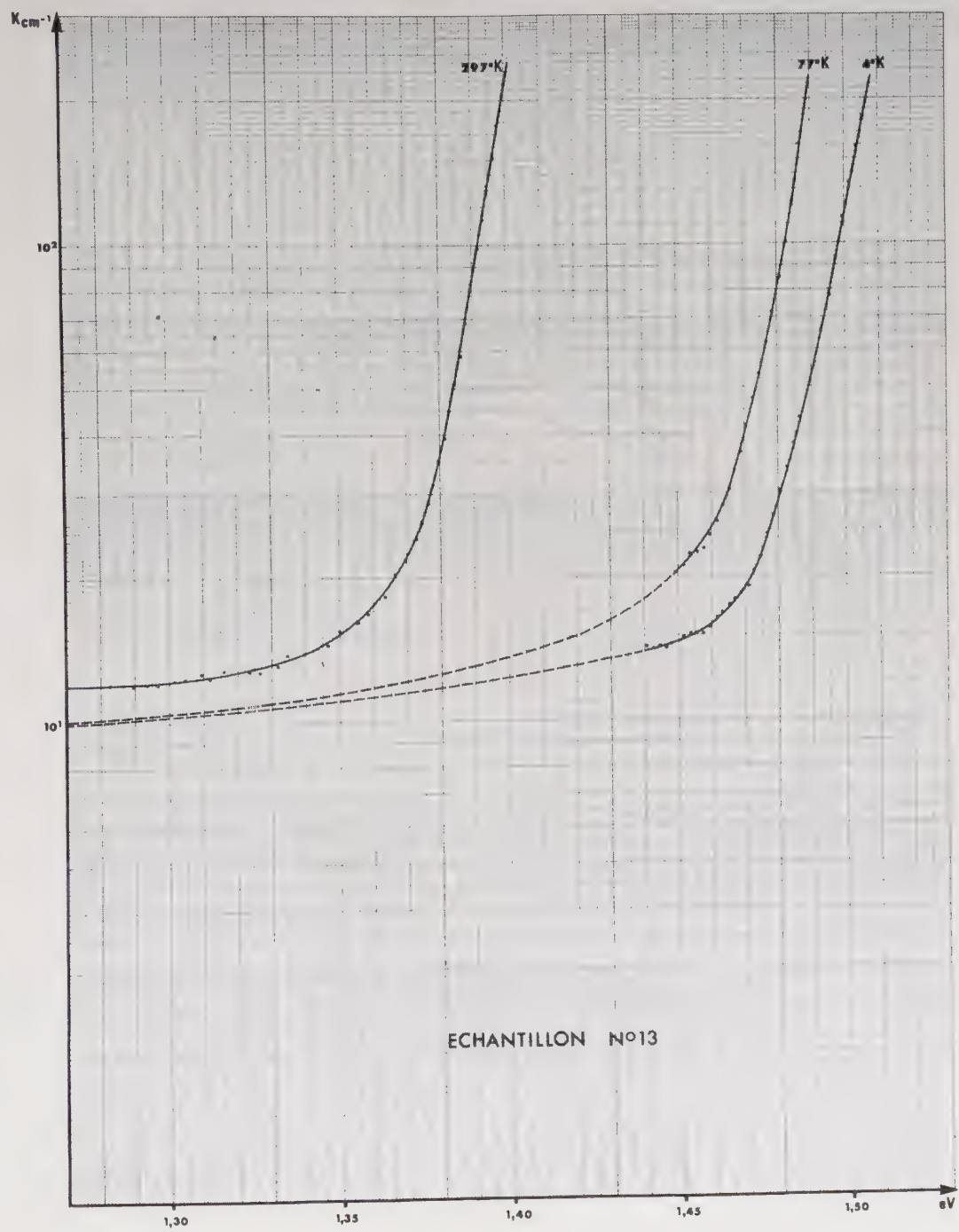


Figure XXV



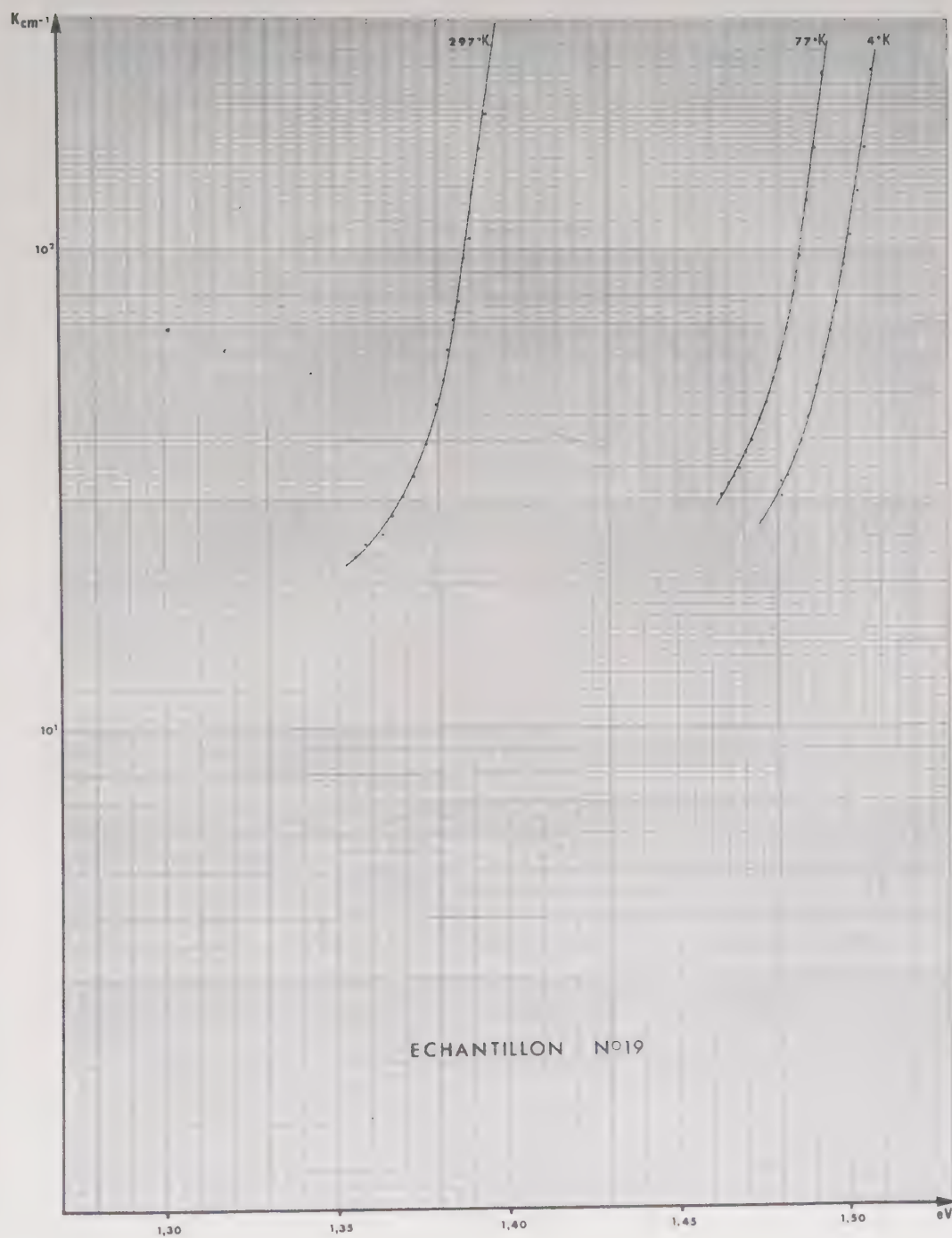


Figure XXVI

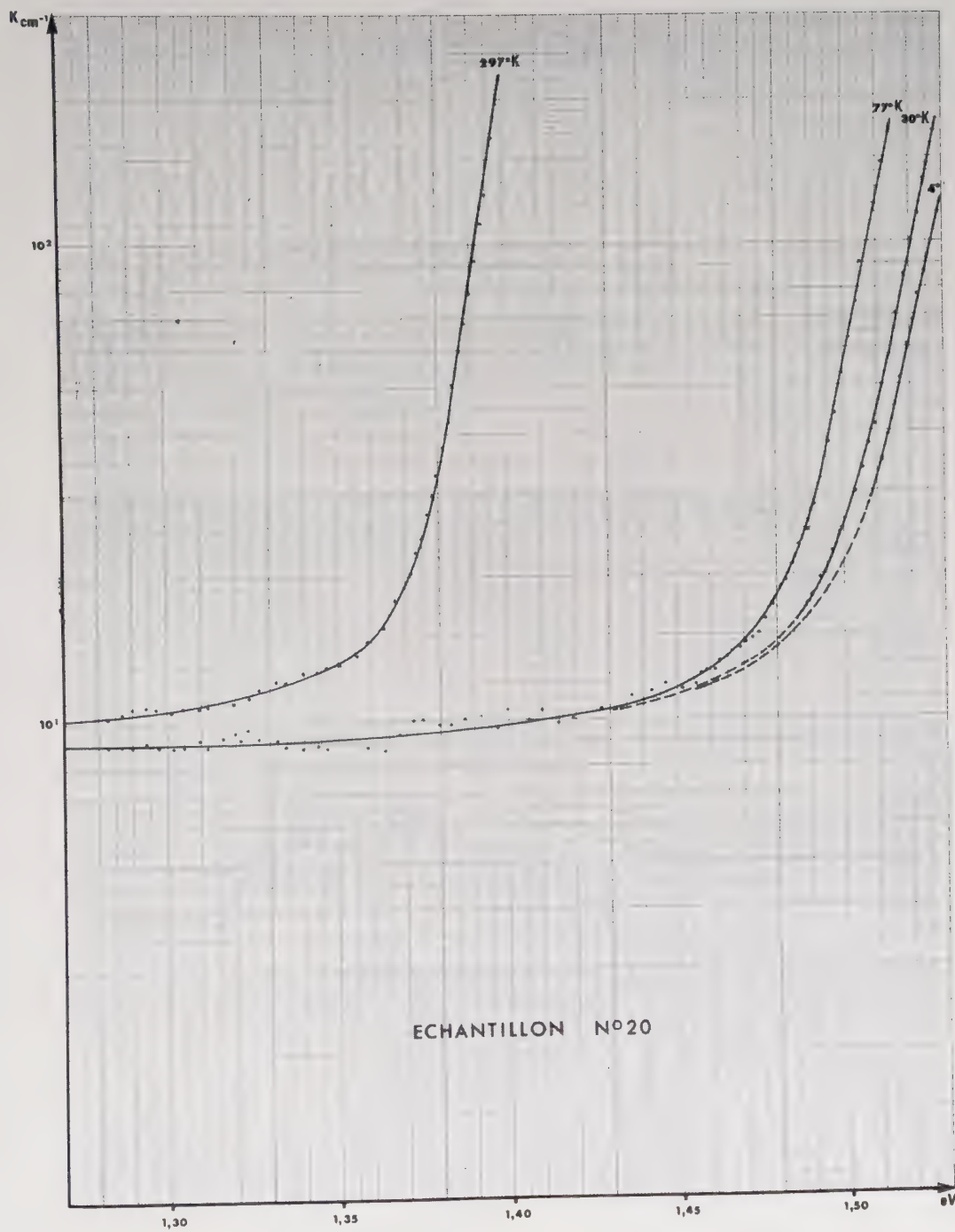


Figure XXVII

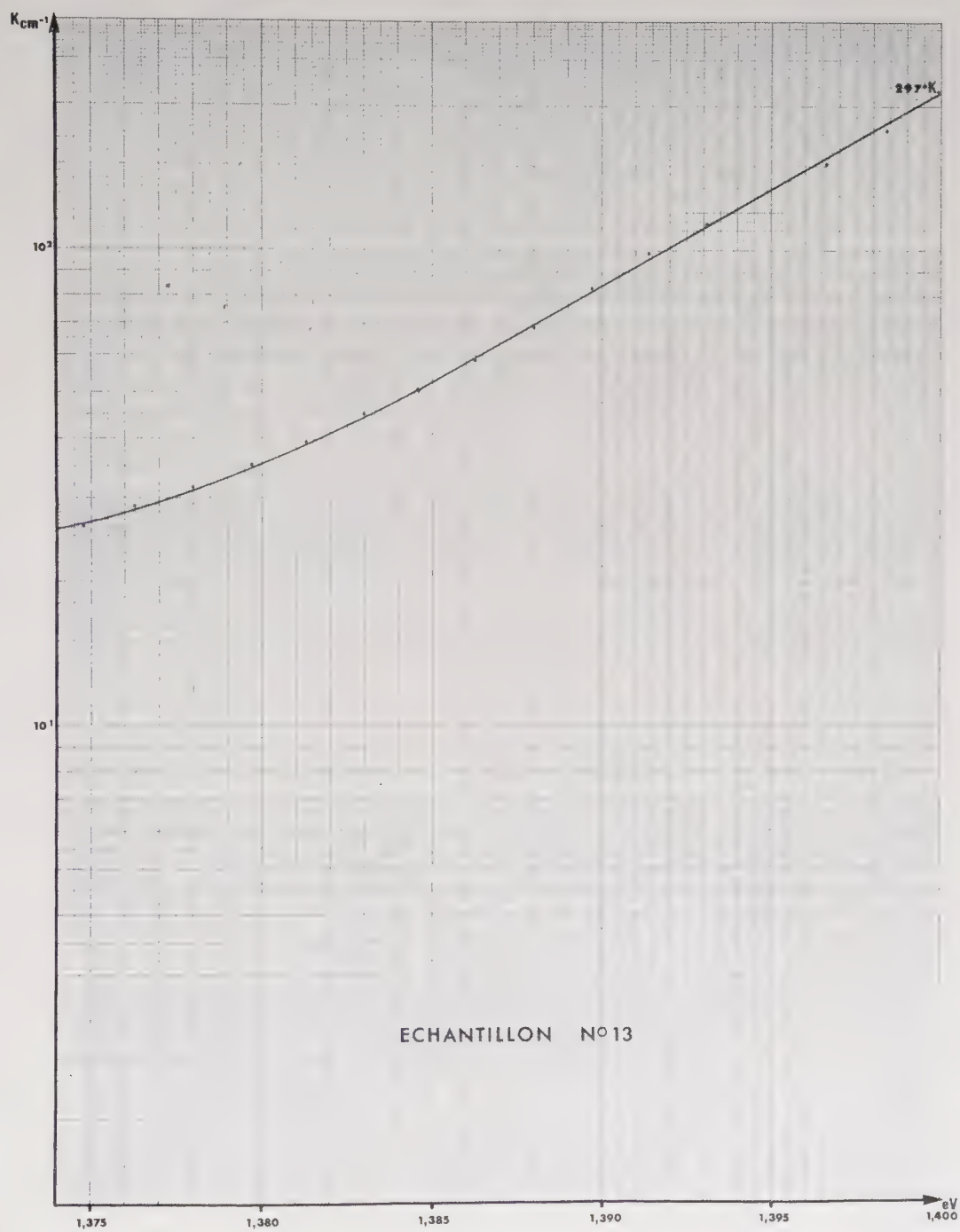


Figure XXVIII

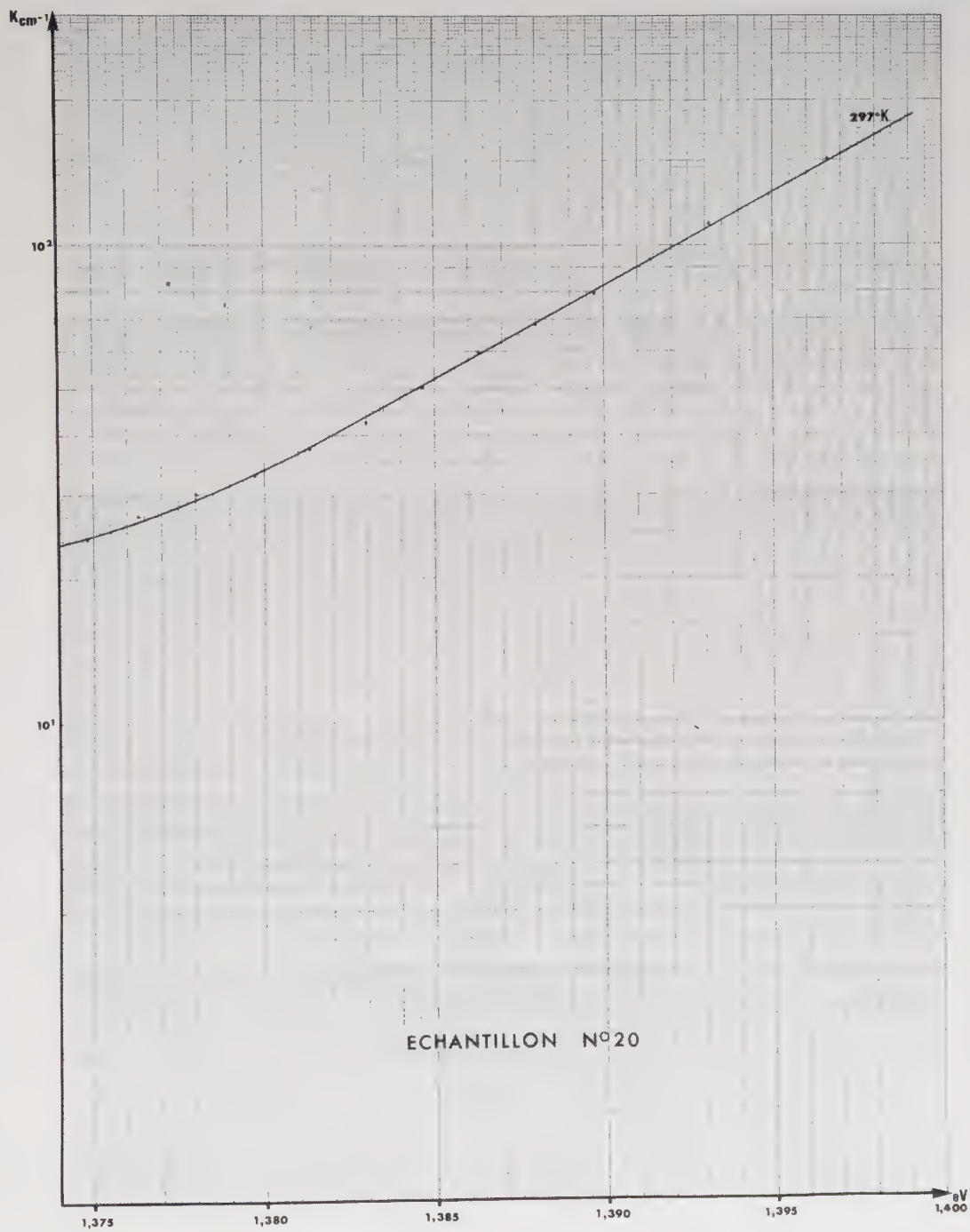


Figure XXIX

Aussi, comme la résolution du monochromateur permet une séparation supérieure au millième d'électron-volt, on représente, pour quelques échantillons, le seuil avec des échelles dilatées sur l'axe des énergies.

Les figures XXVIII et XXIX donnent les résultats obtenus pour les échantillons 13 et 20 à la température ambiante. On remarque la variation linéaire de $\log K$ en fonction de l'énergie, c'est-à-dire que le coefficient d'absorption est une fonction exponentielle de l'énergie des photons incidents.

On peut donc en conclure, d'après la théorie de Pankove (¹⁵) que le dopage crée une queue d'état prolongeant la bande de conduction dans la bande interdite à l'intérieur de laquelle la distribution des états est exponentielle.

b) Influence de la température sur le seuil

Lorsque la température s'abaisse, le seuil se décale vers les grandes énergies, mais sa pente reste la même. Le déplacement provient, d'une part de variations du paramètre du réseau qui modifient la largeur de la bande interdite, et d'autre part de l'interaction des électrons avec le réseau.

La pente constante s'explique en supposant que la distribution des états dans la queue de bande ne change pas mais effectue seulement une translation vers les énergies plus élevées.

Le décalage du seuil est, en moyenne, de $4 \cdot 10^{-4} \text{ eV}^\circ\text{K}$ entre 4°K et 300°K , valeur légèrement inférieure à celle donnée par Welker (³⁵) ($4,9 \cdot 10^{-4} \text{ eV}^\circ\text{K}$), mais, par contre, en parfait accord avec les résultats obtenus par Sturge (³²).

c) Déplacement du seuil en fonction de la concentration en impuretés

Si on relève la valeur de l'énergie correspondant à $K = 100 \text{ cm}^{-1}$, on obtient le tableau suivant :

Echantillon N°	Caractéristiques	297°K	77°K	4°K
1	non dopé $n = 10^{16} \text{ à } 10^{17} \text{ At/cm}^{-3}$	1,395 (eV)	1,489 (eV)	1,500 (eV)
13	Dopé Te $n = 3 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^{-3}$	1,392 (eV)	1,483 (eV)	1,499 (eV)
19	Dopé Te $n = 1,3 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^{-3}$	1,388 (eV)	1,486 (eV)	1,501 (eV)
20	Dopé Te $n = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^{-3}$	1,392 (eV)	1,507 (eV)	1,526 (eV)

Il faut remarquer qu'une augmentation de la concentration en impuretés déplace le seuil vers les fortes énergies, surtout aux basses températures.

En effet, dans ce cas, les atomes d'impuretés occupent tous les états en dessous d'un certain niveau dans la queue de bande, c'est-à-dire que le niveau de Fermi se situe dans le bas de la bande de conduction. Aussi, l'absorption optique ne peut se produire qu'entre la bande de valence et les premiers états inoccupés de la bande de conduction. Ce phénomène a été mis en évidence par Burstein (³⁶) sur InSb.

On peut ainsi expliquer que l'échantillon n°1, qui à 297°K possède une largeur de bande plus élevée que les autres cristaux étudiés, présente à 4°K un seuil situé à une énergie inférieure. En effet, le nombre d'états entièrement occupés dans la bande de conduction à 4°K est faible et l'effet "Burstein" peu important.

CHAPITRE II - ARSENIURE DE GALLIUM DOPE AVEC DU SELENIUM

I. FORME DES EXTREMITES DES BANDES D'ENERGIE

Les mesures précises du coefficient d'absorption, pour des valeurs énergétiques voisines de la largeur de la bande interdite, nous ont permis de préciser la distribution des états situés aux limites supérieures et inférieures des bandes de valence et de conduction.

Comme on l'a vu dans la théorie, la linéarité des variations de $\text{Log } K$, en fonction de l'énergie des photons incidents, montre que la forme des courbes de densité d'états d'énergie des bandes n'était pas parabolique ; elles sont prolongées par une queue de forme exponentielle.

Cependant, cette modification peut avoir deux origines :

- le prolongement continu de la bande de conduction, par des états dus aux impuretés
- la déformation du réseau sous l'effet du dopage : la structure se trouve modifiée localement par suite de la présence d'atomes différents de ceux du réseau normal. Des compressions ou des dilatations sont susceptibles alors de se produire et auront pour effet d'accroître ou de diminuer la largeur de la bande interdite dans laquelle apparaît un certain nombre de niveaux.

L'action globale des photons sur le cristal se traduit donc par des phénomènes physiques correspondant à une intégration de l'ensemble de ces variations locales qui modifient les deux bandes.

II. INFLUENCE DE LA NATURE DU DOPEUR

Les deux processus décrits ci-dessus se produisent en principe simultanément, mais nous ne pouvons pas savoir, a priori, si le deuxième mécanisme a une grande influence.

Aussi, pour le mettre en évidence et connaître son importance, il faudrait créer des contraintes différentes, en dopant par exemple l'arséniure de gallium avec une concentration semblable à celle des échantillons étudiés précédemment, au moyen d'un élément de la même colonne que le tellure, mais dont le numéro et le rayon atomiques seraient différents.

En comparant les caractéristiques du tellure, du sélénium, du gallium et de l'arsenic, nous constatons que le sélénium a un numéro voisin de celui du gallium et de l'arsenic et un rayon atomique semblable.

	Groupe	Numéro Atomique	Rayon Atomique
Se	VI	34	1,6 A°
Te	VI	52	1,7 A°
Ga	III	31	1,4 A°
As	V	33	1,3 A°

On est donc conduit à penser que le dopage au sélénium provoque une perturbation moindre que celle du tellure. Dans ces conditions, les extremums des bandes se trouvant peu déplacés, on doit se rapprocher d'un seuil conforme à la théorie du cristal parfait, c'est-à-dire obtenir une pente plus forte.

.../...

- Résultats obtenus avec GaAs dopé avec du sélénium
.....

L'échantillon est dopé avec une concentration de $4,4 \cdot 10^{17}$ atomes de sélénium par centimètre cube. Les courbes de la figure XXX ont été obtenues dans les mêmes conditions que les précédentes.

On peut constater :

- 1°) que la contribution des porteurs libres est semblable à celles des échantillons dopés avec du tellure,
- 2°) que la valeur de la réflexion entraîne un indice de 3,5
- 3°) que les variations du logarithme de K en fonction de l'énergie des photons sont linéaires
- 4°) que, comme le montre la comparaison des courbes $\text{Log } K = K(h\nu)$ obtenues pour cet échantillon avec celles de l'échantillon dopé avec du tellure ayant la concentration la plus proche de $4,4 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ (numéro 13 : $3 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$), le seuil de l'échantillon dopé avec du sélénium a une pente plus forte.

Remarque : La figure XXXI indique que le seuil d'absorption
.....
est exponentiel.

Les déformations du réseau ont donc un rôle important très marqué par rapport à l'effet de la prolongation des bandes par les impuretés. En effet, pour les échantillons dopés avec du tellure dont la concentration varie de $1 \cdot 10^{17}$ à $1 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$, on n'a pas enregistré de modification notable de la pente. Cependant, cette variation de dopage est faible et il serait intéressant d'obtenir des échantillons dopés avec 10^{19} à 10^{20} atomes par centimètre cube.

.../...

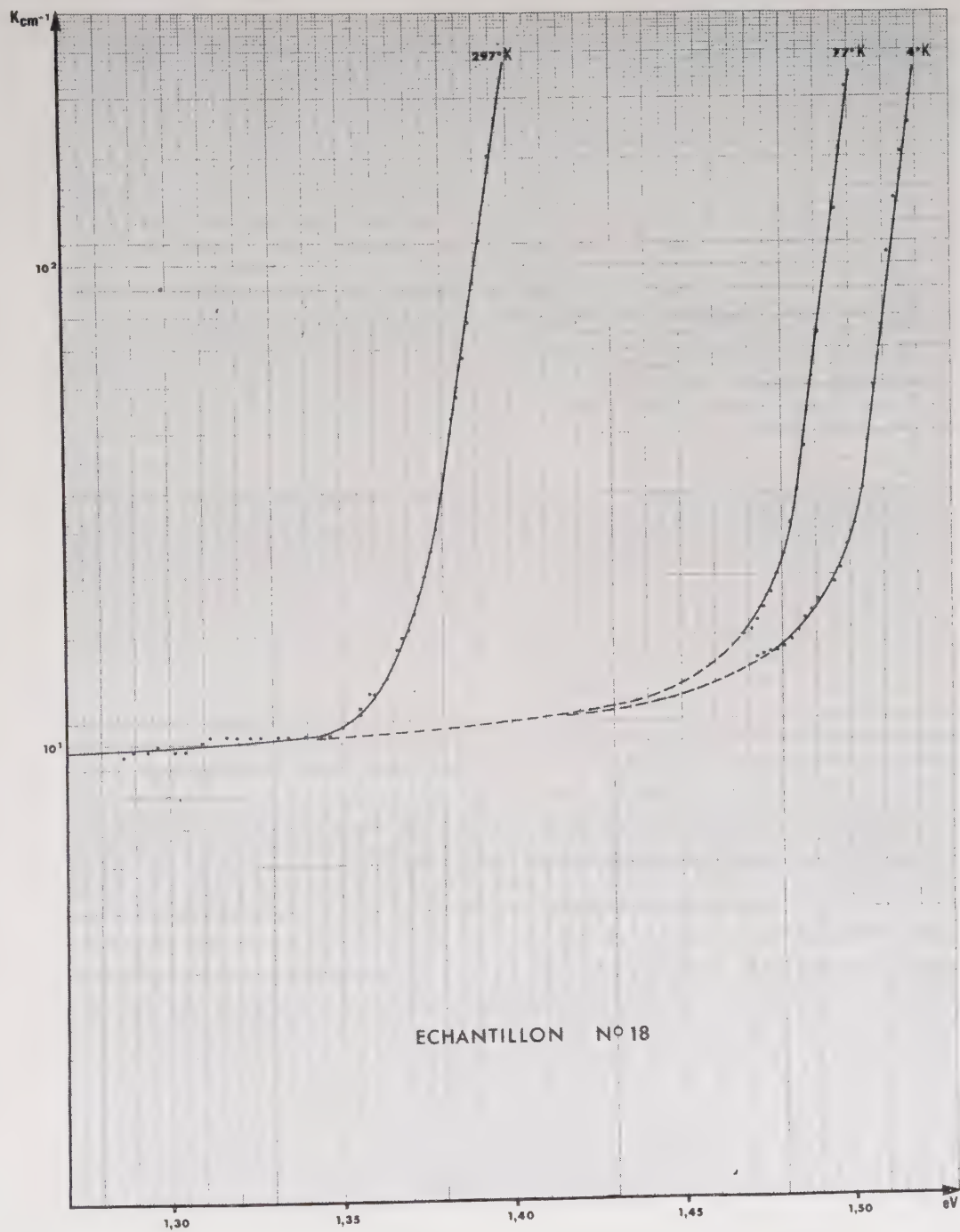


Figure XXX

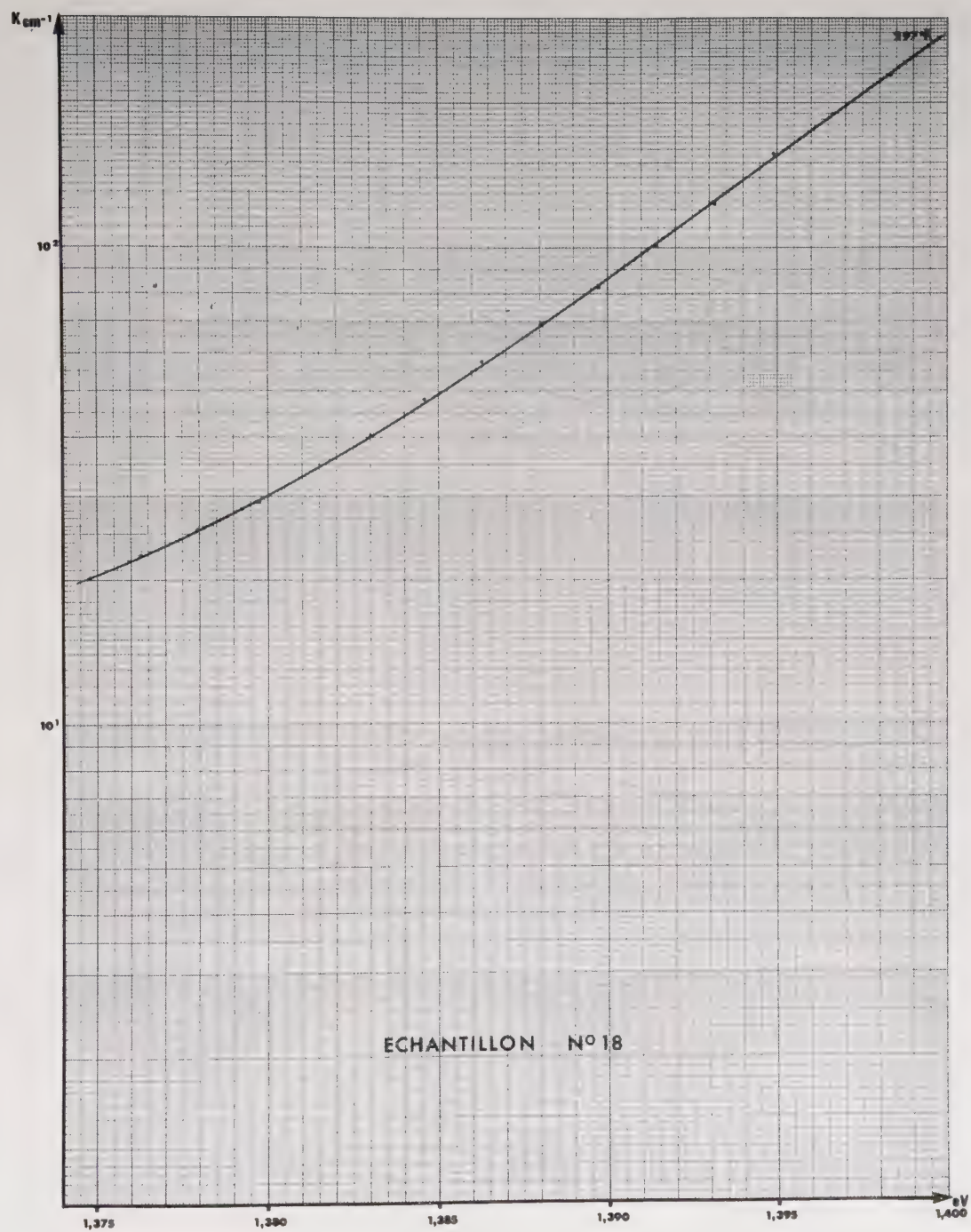


Figure XXXI

CONCLUSION

Le dispositif expérimental que nous avons construit permet d'effectuer, avec une très grande précision, des mesures d'absorption et de réflexion sur des cristaux solides à des températures comprises entre 300°K et 4°K.

Nous avons utilisé cet appareillage pour préciser les propriétés optiques de cristaux d'arséniure de gallium dopés n avec des concentrations semblables à celles des régions n des diodes Laser à GaAs, et nous nous sommes plus particulièrement attaché à l'étude du seuil intrinsèque.

Il nous a été ainsi possible de mettre en évidence les points suivants :

- la réflexion demeure à peu près constante quelle que soit la température,
- le seuil possède une forme exponentielle,
- la pente du seuil :
 - . d'une part, est pratiquement indépendante de la concentration en donneurs,
 - . d'autre part, varie de façon sensible avec la nature du dopeur. En effet, le seuil est d'autant plus brutal que le réseau de GaAs se trouve moins perturbé, c'est-à-dire que le dopeur possède un rayon atomique faible.

Ces observations prouvent que la présence d'une telle concentration en impuretés modifie les extremums des bandes d'énergie et les prolonge dans la bande interdite par une distribution d'états exponentielle.

.../...

En outre, l'ensemble de ce travail fait ressortir l'intérêt de l'appareil réalisé pour de telles études. En particulier, nous savons quelles doivent être les caractéristiques essentielles du dispositif à utiliser afin d'obtenir des mesures quantitatives dépourvues d'erreurs systématiques provenant de ce dernier. Ceci nous a conduit à prévoir l'extension de cette technique à l'étude d'autres processus. Nous envisageons, en effet :

- de déterminer les courbes d'absorption pour des valeurs de K plus élevées, c'est-à-dire en se servant d'échantillons plus minces (10μ) afin de préciser l'importance des "queues de bandes" et la position des niveaux excitoniques.
- d'étudier d'une part la structure des couches profondes de la bande de valence en mesurant le coefficient de réflexion de photons d'énergie élevée (5 à 10 eV), et d'autre part la zone p des diodes Laser de la même façon que précédemment afin de connaître la contribution de cette zone au phénomène d'absorption de la lumière émise lors d'une émission stimulée
- de comparer les propriétés de composés tels que $\text{GaAs}_{(1-x)}\text{P}_{(x)}$ avec GaAs et GaP. Ce dernier possède en effet, à 4°K, un seuil d'absorption situé aux environs de 2,40 eV (⁴³) dont la variation des concentrations respectives en As et P modifiera la position du seuil.

.../...

A N N E X E

CALCUL DE LA FORME DU SEUIL D'ABSORPTION DANS LES SEMI-
CONDUCTEURS CORRESPONDANT A DES TRANSITIONS DIRECTES

Le coefficient d'absorption K des radiations optiques dépend, pour un semi-conducteur, du nombre de photons absorbés par unité de temps. Les facteurs caractérisant ce processus sont, d'une part la probabilité de transition des électrons à travers la bande interdite et, d'autre part les densités d'états d'énergie dans la bande de valence et la bande de conduction.

Nous déterminerons, par le calcul, la valeur de ces 2 termes afin de pouvoir évaluer les variations de K en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$.

.../...

1°) Calcul de la probabilité d'absorption ou d'émission d'un photon

Nous considérons que la radiation électromagnétique tombant sur le cristal est appliquée au temps $t = 0$. Cette interaction peut être considérée comme une perturbation et on obtiendra les fonctions d'onde du système perturbé en appliquant la théorie des perturbations dépendant du temps ⁽³⁷⁾.

L'hamiltonien s'écrit alors en deux parties :

$$H = H_0 + H' \quad (1)$$

H_0 étant l'hamiltonien non perturbé.

On a donc :

$$H_0 U_n = E_n U_n \quad (2)$$

U_n et E_n désignant les fonctions propres et les valeurs propres du système non perturbé.

H' dépend du temps, mais doit être petit devant H_0 pour que l'on puisse utiliser la théorie des perturbations.

H est également une fonction du temps.

On utilise donc l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$\frac{i \hbar \partial \psi}{\partial t} = H \psi \quad (3)$$

Les fonctions propres du système non perturbé forment une suite orthogonale et on peut exprimer une fonction d'onde comme une combinaison des U_n . Dans ce cas, les coefficients dépendent du temps.

$$\psi = \int a_n(t) U_n e^{-\frac{iE_n}{\hbar} t} \quad (4)$$

.../...

où $\sum$ indique une somme s'il s'agit d'états discrets de l'énergie ou une intégration s'il s'agit de bandes, $[a_n(t)]^2$ représentant la probabilité de présence dans l'état d'énergie E_n .

En portant (4) dans (3), on obtient :

$$\sum i \hbar a_n \dot{u}_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} + \sum a_n E_n U_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} = \sum a_n (H_0 + H') U_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

(le point représente une différentiation par rapport au temps).

Par suite, de l'équation (2), en multipliant à gauche par $\bar{u}_k$ et en intégrant à tout l'espace, il vient :

$$i \hbar a_k \dot{e}^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} = \sum a_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \int \bar{u}_k H' u_n d\tau$$

$\int \bar{u}_k H' u_n d\tau$ est l'élément de matrice de la perturbation H'_{kn} correspondant au passage de l'état k à l'état n .

On a : $\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$

et : $a_k \dot{=} (i \hbar)^{-1} \sum H'_{kn} a_n e^{i \omega_{kn} t}$ (5)

L'ensemble de ces équations est équivalent à l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

.../...

L'approximation de la théorie des perturbations consiste à remplacer H' par $\lambda H'$ ($0 < \lambda < 1$) et à développer les a_n en séries des puissances de λ . Cette série doit converger.

$$a_n = a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \lambda^2 a_n^{(2)} + \dots \quad (6)$$

On porte alors ces valeurs dans (5) et comme la relation obtenue doit être vérifiée quel que soit λ , on égale les coefficients de même puissance de λ . On obtient une série d'équations :

$$\begin{aligned} a_k^{(0)} &= 0 \\ \text{-----} \\ a_k^{(s+1)} &= (i \hbar)^{-1} \int H'_{kn} a_n^{(s)} e^{i\omega_{kn}t} \end{aligned}$$

La première relation correspond au système non perturbé. La deuxième fournit une approximation du $(s+1)$ ème ordre pour trouver les fonctions d'ondes.

Perturbation du premier ordre

La première équation montre que les coefficients d'ordre zéro sont indépendants du temps; leurs valeurs, fonction des conditions initiales, indiquent dans quel état était le système avant que soit appliquée la perturbation.

Nous supposons que tous les $a_k^{(0)}$, sauf un, sont nuls, ce qui signifie que le système est dans un état d'énergie bien défini, non perturbé, avant que la perturbation apparaisse.

On peut prendre :

$$\begin{aligned} a_k^{(0)} &= 0 & \text{si } k \neq m \\ a_k^{(0)} &= 1 & \text{si } k = m \end{aligned}$$

En intégrant l'équation du 1^{er} ordre, on obtient :

$$a_k^{(1)}(t) = (i \hbar)^{-1} \int_{-\infty}^t H'_{km}(t') e^{i\omega_{km}t'} dt' \quad (7)$$

La constante d'intégration est prise égale à zéro, de sorte que $a_k^{(1)} = 0$ au temps $t = -\infty$, ce qui correspond aux hypothèses de départ.

Pour une radiation électromagnétique, l'hamiltonien de la perturbation peut être mis sous la forme (38) :

$$H'_{km}(t') = H'_{km}^0 \sin \omega t'$$

En portant dans (7), il vient :

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{H'_{km}^0}{2 i \hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{km}+\omega)t} - 1}{\omega_{km} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - 1}{\omega_{km} - \omega} \right] \quad (8)$$

$|a_k^{(1)}(t)|^2$ représente la probabilité de trouver le système dans l'état k à l'instant t et est non négligeable seulement dans le cas où l'un des deux dénominateurs est pratiquement nul. Ainsi, il n'y a pas d'interférence entre les deux termes. La perturbation peut donc produire des transitions pour lesquelles $\omega_{km} = \pm \omega$ à condition que l'élément de matrice ne soit pas nul. Dans le cas où l'on passe d'un état m à un état k d'énergie supérieure, on a absorption. Il y a émission dans le cas inverse, et on trouve :

$$E_k \simeq E_m + \hbar \omega$$

.../...

2°) Calcul de la perturbation

Une onde plane se déplaçant le long de l'axe des z peut s'écrire :

$$\sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} |H_y| = |E_x| = B \sin 2\pi \nu \left(\frac{z}{c} - t\right) \quad (9)$$

$$\sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} |H_x| = |E_y| = 0 \quad (10)$$

On utilise le vecteur potentiel $\vec{A}$ et un potentiel scalaire ϕ tels que $\vec{E}$ et $\vec{H}$ dépendent de $\vec{A}$ et ϕ par les relations suivantes :

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \text{grad } \phi \quad (11)$$

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A} \quad (12)$$

D'une façon générale, pour trouver l'hamiltonien $\mathcal{H}$ caractérisant une transition, on cherche une fonction de Hamilton qui satisfasse les équations canoniques d'Hamilton (⁴¹).

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial p_x}{\partial t} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{mêmes relations} \\ &\text{avec y et z} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_x} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

p_x , p_y , p_z représentant les moments, et x , y , z les coordonnées de position.

On peut prendre, comme fonction de Hamilton :

$$\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 + e\phi = \mathcal{H} \quad (15)$$

Vérifions cette hypothèse :

.../...

Ecrivons (15) sous la forme :

$$\frac{1}{2m} \left[p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k} - \frac{e}{c} (A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}) \right]^2 + e \phi = \mathcal{H} \quad (16)$$

en utilisant (13), on obtient :

$$\frac{1}{m} \left[p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k} - \frac{e}{c} (A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}) \right] \cdot \frac{e}{c} \cdot \left[\frac{\partial A_x}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial A_y}{\partial x} \vec{j} + \frac{\partial A_z}{\partial x} \vec{k} \right] + \frac{e \partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial p_x}{\partial t} \quad (17)$$

et avec (14) :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{m} (\vec{i}) \left[(p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k}) - \frac{e}{c} (A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}) \right]$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = x \cdot = \frac{1}{m} \left[p_x - \frac{e}{c} A_x \right] \quad (18)$$

En portant (18) dans (17) :

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} = \frac{e}{c} \left[x \cdot \frac{\partial A_x}{\partial x} + y \cdot \frac{\partial A_y}{\partial x} + z \cdot \frac{\partial A_z}{\partial x} \right] + \frac{e \partial \phi}{\partial x} \quad (19)$$

(18) donne en différentiant par rapport à t :

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{\partial p_x}{\partial t} - \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t}$$

que l'on peut écrire :

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{\partial p_x}{\partial t} - \frac{e}{c} \left[\frac{\partial A_x}{\partial x} x \cdot + \frac{\partial A_x}{\partial y} y \cdot + \frac{\partial A_x}{\partial z} z \cdot \right] \quad (20)$$

(19) et (20) entraînent :

.../...

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{e}{c} \left[\left(\frac{\partial A_x}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial x} \right) x + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) y + \left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) z \right] + e \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

et 2 autres équations identiques avec y et z.

En écrivant sous forme vectorielle, on a :

$$m \vec{x} = \frac{e}{c} \vec{v} \wedge \overrightarrow{\text{rot } A} + e \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

$$m \vec{x} = \frac{e}{c} \vec{v} \wedge \vec{H} + e \vec{E}$$

ce qui est l'équation de Lorentz en mécanique classique et prouve donc que la fonction d'Hamilton choisie convient.

$\mathcal{H}$ peut prendre la forme suivante :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p^2 - \frac{e}{2mc} (p\vec{A} + \vec{A}p) + \frac{e^2}{2mc} \vec{A}^2 + e \phi$$

On a : $p_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$, d'où :

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{mc} \vec{A}p + \frac{ie\hbar}{2mc} \text{div } \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + e \phi$$

$$\boxed{\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{ie\hbar}{mc} \vec{A} \overrightarrow{\text{grad}} + \frac{ie\hbar}{2mc} \text{div } \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + e \phi} \quad (21)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[- \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{ie\hbar}{mc} \vec{A} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} + \frac{ie\hbar}{2mc} \text{div } \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + e \phi \right] \psi$$

Nous allons examiner ce que deviennent ces différents termes dans le cas d'une onde plane.

Les potentiels $\vec{A}$ et ϕ ne sont pas définis uniquement par les équations (11) et (12) puisque chaque $\vec{A}$ et ϕ donnant les valeurs correctes de $\vec{E}$ et $\vec{H}$ peuvent être remplacés par de nouveaux potentiels $\vec{A}'$ et ϕ' sans changer les forces agissantes. Il suffit que l'on ait :

$$\vec{A}' = \vec{A} + \text{grad } X \quad \text{et} \quad \phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial X}{\partial t}$$

X étant une fonction arbitraire de r et de t appelée "fonction de Gauge".⁽³⁹⁾.

Pour une onde plane, si l'espace est entièrement vide, on peut montrer qu'il est toujours possible de choisir la fonction X de façon que $\text{div } \vec{A}' = 0$ et $\phi' = 0$ pour toutes les valeurs de r et de t .

Remarque : Dans ce cas, on prendra $\vec{A}$ sous la forme :

$$A(r,t) = 2 |A_0| \cos(kr - \omega t) = A_0 \exp i(kr - \omega t)$$

les relations (9) et (10) sont alors satisfaites.

En calculant $\vec{E}$ et $\vec{H}$ dans cette hypothèse, on obtient un vecteur de Poynting de valeur : $\frac{\omega^2}{2\pi c} |A_0|^2$.

Si N est le nombre de photons d'énergie $h\nu$ par unité de volume, on a : $N \cdot h\nu = \frac{\omega^2}{2\pi c} |A_0|^2$. Comme $k = \frac{\omega}{c}$ et $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, il vient :

$$|A_0|^2 = \frac{2\pi N h \omega c^2}{\omega^2}$$

$$|A_0|^2 = \frac{2\pi N h \omega}{k^2}$$

.../...

D'autre part, le rapport dans (21) du deuxième au premier terme a pour valeur $\frac{e\vec{A}}{cp}$, tandis que le quatrième et deuxième donnent $\frac{e\vec{A}}{2cp}$. Ces rapports ont des valeurs très faibles (⁴⁰).

La quantité $\frac{ie\hbar}{mc} \vec{A} \overrightarrow{\text{grad}}$ peut être considérée comme la perturbation, $\frac{e}{2mc} A^2$ étant une perturbation du deuxième ordre par rapport à $\frac{ie\hbar}{mc} \vec{A} \overrightarrow{\text{grad}}$.

L'action de l'onde électromagnétique sur le cristal est donc définie par l'hamiltonien $\mathcal{H} = \frac{ie\hbar}{mc} \vec{A} \overrightarrow{\text{grad}}$.

3°) Probabilité de transition

La probabilité, à l'instant t, de trouver le système dans l'état k par une transition à partir du niveau m, à la suite de l'absorption d'un photon se met sous la forme :

$$\left| a_k^1(t) \right|^2 = \frac{4 \left| H_{km}^{'0} \right|^2 \cdot \sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{km} - \omega)t}{\hbar^2 (\omega_{km} - \omega)^2}$$

$$\text{avec } H_{km}^{'0} = \int \bar{u}_k \frac{ie\hbar}{mc} \cdot A \cdot \overrightarrow{\text{grad}} u_m \cdot d\tau$$

que l'on écrit en utilisant la valeur de $\vec{A}$:

$$H_{km}^{'0} = \frac{ie\hbar}{mc} \cdot \left| \frac{2\pi N \hbar \omega_{km}}{k^2} \right|^{\frac{1}{2}} \int \bar{u}_k \cdot \exp(ikr) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} u_m \cdot d\tau$$

$$\text{Posons } P(k) = \int \bar{u}_k \exp(ikr) \overrightarrow{\text{grad}} u_m \cdot d\tau$$

En appelant n l'indice du milieu :

$$H_{km}^{'0} = \frac{ie\hbar}{mc} \left| \frac{2\pi N \hbar \omega c^2}{n^2 \omega_{km}^2} \right|^{\frac{1}{2}} P(k)$$

.../...

d'où :

$$\left| a_k^1(t) \right|^2 = 8 \frac{e^2}{m^2} \frac{\pi N \bar{n}}{n^2 \omega_{km}} \left| P(k) \right|^2 \cdot \frac{\sin^2(\omega_{km} - \omega)t}{(\omega_{km} - \omega)^2}$$

Si on intègre pour toutes les valeurs possibles de ω , la probabilité de transition par unité de temps s'écrit :

$$\frac{\left| a_k^1(t) \right|^2}{t} = 8\pi \frac{e^2}{m^2} \frac{N \bar{n}}{n^2 \omega_{km}} \cdot \left| P(k) \right|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2(\omega_{km} - \omega)t}{t(\omega_{km} - \omega)^2}$$

d'où :

$$\frac{\left| a_k^1(t) \right|^2}{t} = 4 \pi^2 \frac{e^2}{m^2} \frac{N \bar{n}}{n^2 \omega_{km}} \left| P(k) \right|^2 \quad (22)$$

4°) Calcul de la densité d'états d'énergie

La densité d'états dans l'espace des $\vec{k}$ se calcule facilement (¹⁰) et a pour valeur :

$$\frac{dN}{dk} = 2 \frac{4 \pi k^2}{2 \pi^3} \cdot V \quad (23)$$

V étant un volume arbitraire constant.

D'autre part, en supposant que la transition se produit pour $k = 0$, on a :

$$E_c(k) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}$$

$$E_v(k) = E_v(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v}$$

.../...

$E_c(k)$: énergie dans la bande de conduction
 $E_v(k)$: énergie dans la bande de valence
 m_c et m_v : masses effectives dans la bande de conduction et la bande de valence.

$$E_c(k) - E_v(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \quad (24)$$

En appelant E_g la différence $E_c(0) - E_v(0)$, (23) peut s'écrire :

$$E_c(k) - E_v(k) - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

avec $m^* = \frac{m_c + m_v}{m_c m_v}$ masse réduite.

(23) et (25) donnent :

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{4}{\pi^2} V \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_c - E_v - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

Forme du seuil

Le nombre de photons absorbés par unité de temps est égal au produit de la probabilité de transition par la densité d'états. (22) et (26) entraînent :

$$\frac{dN}{dt} = 4 \pi^2 \frac{e^2}{m^2} \frac{N \hbar}{n^2 \omega_{km}} |P_k|^2 \cdot \frac{4}{\pi^2} V \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E_c - E_v - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Le coefficient d'absorption est le rapport entre le nombre de photons absorbés $\frac{dN}{dt}$ et celui des photons présents dans le cristal $\frac{CN}{n}$.

$$K = 16 \frac{e^2}{n m^2 c \omega_{km}} \hbar V |P(k)|^2 \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E_c - E_v - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

.../...

ou :

$$K = 16 \frac{e^2}{n m^2 c \omega_{km}} \left| P_1(k) \right|^2 \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E_c - E_v - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

en posant $\left| P_1(k) \right|^2 = \hbar V \left| P(k) \right|^2$

Remarque : $\left| P_1(k) \right|$, d'après la relation (22), est proportionnelle à la probabilité de transition.

Au voisinage de $k = 0$, on peut écrire :

$$P_1(k) = P_1(0) + k \left| \frac{\partial}{\partial k} P_1(k) \right|_{k=0} + \dots$$

Deux cas sont possibles (⁴²) :

- a) si $P_1(0) \neq 0$, les transitions sont dites "permises"
- b) si $P_1(0) = 0$, les transitions sont dites "interdites".

On trouve donc :

- a) Pour les transitions "permises" :

$$K_p = \frac{16 e^2}{n m c \omega_{km}} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left| P_1(0) \right|^2 (E_c - E_v - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

- b) Pour les transitions "interdites" :

$$K_i = \frac{16 e^2}{3 n m^2 c \omega_{km}} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{5}{2}} \left| \frac{\partial}{\partial k} P_1(k) \right|^2 (E_c - E_v - E_g)^{\frac{3}{2}}$$

.../...

CONCLUSION

Pour les transitions "permises" qui sont prépondérantes, on a :

$$K_p = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

puisque dans le cas d'une transition, $E_c - E_v$ est égal à l'énergie du photon absorbé $h\nu$.

La constante A dépend de la masse effective et de $P_1(k) = h\nu \int \bar{u}_k \exp ikr \text{ grad } u_m d\zeta$, valeurs que l'on peut déduire des calculs théoriques sur les bandes d'énergie.

Dans ces conditions, on obtient théoriquement un seuil d'absorption très brutal (figure V).

Remarque : On constate que le facteur $(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$ provient de la densité d'états d'énergie que nous avons prise parabolique au voisinage de $k = 0$, conformément à la théorie.

Dans la pratique, il peut en être autrement et la courbe d'absorption sera donc modifiée si l'on s'écarte de cette distribution.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹)- P. AIGRAIN et ENGLERT, Les semi-conducteurs, pages 18-33, Dunod, 1958.
- (²)- G. BURNS, F.H. DILL, J. et M.I. NATHAN, Proceeding of the I.E.E.E., 51, 947-948, 1963.
- (³)- W.E. ENGLER, M.GARFINKEL, J.Appl.Phys. 34, 2746-2750, 1963.
- (⁴)- W. VAN ROOSBROËCK, W. SHOCKLEY, Phys.Rev. 94, 1558, 1954.
- (⁵)- F. STERN, Phys.Rev. 148, 186, 1966.
- (⁶)- J.D. KINGSLEY, G.E. FENNER, General Electric Research Laboratory, Schenectady, N.Y.
- (⁷)- SPENKE, Les semi-conducteurs électroniques, Dunod, Paris 1959.
- (⁸)- F.A. CUNNEL, E.W. SAKER, Progress in semi-conductors, 2.
- (⁹)- HERMAN, J.Electron. 1, 103, 1955.
- (¹⁰)- J. BAARDEEN, F.J. BLATT, L.H. HALL, Photoconductivity Conference (Atlantic City), 146-153, 1954.
- (¹¹)- H.Y. FAN, M.L. SHEPERD, W. SPITZER, Photoconductivity Conference (Atlantic City), 185, 1954.
- (¹²)- D.E. PARKINSON, Cryogenics, 3, 1-2, 1963.
- (¹³)- F. URBACH, Phys.Rev. 92, 1324, 1954.
- (¹⁴)- T.S. MOSS, J.Appl.Phys.(suppl.) 32, 2136, 1961.
- (¹⁵)- J.I. PANKOVE, Phys.Rev. 140, 2059-2065, 1965.
- (¹⁶)- PARMENTER, Phys.Rev. 97, 587, 1955.
- (¹⁷)- A.K. JONSKER, Proceeding of the I.E.E.E., 52, 1096, 1964.
- (¹⁸)- C. BENOIT A LA GUILLAUME, Ann.Phys. 139, 1187, 1959.
- (¹⁹)- T.H. MOSS, Optical Properties of Semi-conductors, London Butterworths, 1961.
- (²⁰)- M. CORDONA, Proceedings of the 7th International Conference of Physics, Paris 1964.
- (²¹)- A.G. THOMSON, J.C. WOOLEY, M. RUBENSTEIN, Canad.J. Phys. 44, 2927, 1966.
- (²²)- J. CALLAWAY, J.Electron. 1, 103, 1955.
- (²³)- C. HILSUM, Progress in semi-conductors, 9, 143.
- (²⁴)- H. EINREICH, Phys.Rev. 120, 1951, 1960.

.../...

- (²⁵)- Constantes sélectives relatives aux semi-conducteurs,
Pergamon Press 1961.
- (²⁶)- LACAZE, Le Vide, 119, 349-354, 1965.
- (²⁷)- M. BROCHIER : C.E.A. Note technique Int/AME n° 64-80.
- (²⁸)- RUSSEL B. SCOTT, Cryogenics Engeenering D. Van Nostrand
Company.
- (²⁹)- Les détecteurs de rayonnements infrarouges,
Dunod, Paris, 1966.
- (³⁰)- J.J.BRISSOT, A. DAUGET, Acta Electronica, N° 4, 1961.
- (³¹)- E.J. THOMSON, F.Y. FAN, Phys.Rev. 139, 1991-2001, 1965.
- (³²)- D. STURGE, Phys. Rev. 127, 768-773, 1962.
- (³³)- D.T.F. MARPLE, J. Appl.Phys. 35, 1241-1242, 1964.
- (³⁴)- R.E. MORRISSON, Phys.Rev.124, 1314-1317, 1961.
- (³⁵)- H. WELKER, J.Electron. 182, 1955.
- (³⁶)- E. BURSTEIN, Phys.Rev. 93, 632, 1954.
- (³⁷)- SCHIFF, Quantum Mechanics Mc Graw Hill Book Company,
Chapitre VIII
- (³⁸)- SCHIFF, d° page 201.
- (³⁹)- SCHIFF, d° page 248.
- (⁴⁰)- SCHIFF, d° page 249.
- (⁴¹)- N.F. MOTT, I.N. SNEDDAN, Wave Mechanics and its
Applications. Dover Publications N.Y.
- (⁴²)- T.P. Mc LEAN, Progress in Semi-Conductors, 5.
- (⁴³)- P.J. DEAN et D.E. THOMAS, Phys.Rev. 150, 692, 1966.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	page	1
 PREMIERE PARTIE : RAPPELS THEORIQUES -----		3
Chapitre I - Rappels sur les propriétés optiques des cristaux		4
Chapitre II - Propriétés physiques de GaAs		17
Conclusion		19
 DEUXIEME PARTIE : REALISATION DU DISPOSITIF ----- EXPERIMENTAL -----		21
Chapitre I - Construction d'un cryostat métallique		23
Chapitre II - Dispositif optique		38
Chapitre III- Les échantillons		45
 TROISIEME PARTIE : METHODE DE MESURE -----		47
I - Mode opératoire		48
II- Difficultés apparaissant aux basses températures		51
 QUATRIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSIONS -----		65
Chapitre I - Arséniure de Gallium dopé avec du Tellure		67
Chapitre II - Arséniure de Gallium dopé avec du Sélénium		89
 <u>Annexe</u> : Calcul de la forme du seuil d'absorption dans les semi-conducteurs correspondant à des transitions directes.		99

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"EFFETS DE PLASMA DANS LES SOLIDES"

Vu :

Les Membres du Jury

S. TEICHNER

F. DAVOINE

P. LECLERC

P. PINARD

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 13 Juillet 1967

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

